

Problemática ambiental do biodiesel: uma perspectiva química

Lição apresentada no âmbito das Provas Públicas de Avaliação da Competência Pedagógica e Técnico-Científica na área disciplinar de Química, para efeitos de admissão à categoria de Professor Coordenador (Despacho Nº 54/PIP/B/2017) do Instituto Politécnico de Beja, para a Escola Superior Agrária, publicado no D.R. 2ª série nº111 de 8 de junho de 2017, e de acordo com o estipulado n.º 5 do artigo 8.º-A do Decreto-Lei n.º 207/2009, de 31 de agosto na redação dada pela Lei n.º 7/2010, de 13 de maio, o disposto nos n.ºs 8 a 11 do artigo 6.º do Decreto-Lei n.º 207/2009, de 31 de agosto na redação dada pela Lei n.º 7/2010, de 13 de maio, o disposto nos artigos 21.º a 24.º-A do Decreto-Lei n.º 207/2009, de 31 de agosto, que aprovou o Estatuto da Carreira do Pessoal Docente do Ensino Superior Politécnico, o disposto no artigo 2.º do Regulamento das Provas Públicas de Avaliação de Competência Pedagógica e Técnico-Científica, homologado em 19 de março de 2012 e aprovado na reunião n.º 58 do Plenário do Conselho Técnico Científico do Instituto Politécnico de Beja, em 18 de janeiro de 2012.

Beja,
Junho de 2017

Humberto Manuel Índio Tomás Chaves
Licenciado em Química Aplicada (FCT-UNL)
Doutor em Química- Química Orgânica (FCT-UNL)
Professor Adjunto (IPBeja)

Problemática ambiental do biodiesel: uma perspectiva química

Júri

Presidente

Professor Doutor João da Silva Boavida Canada
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Beja

Membros efetivos

Professora Doutora Ana Maria Carreira Lopes
Professora Associada da Universidade da Beira Interior

Professor Doutor Carlos Alberto Mateus Afonso
Professor Catedrático da Universidade de Lisboa

Professora Doutora Idalina de Jesus Domingos
Professora Coordenadora do Instituto Politécnico de Viseu

Professor Doutor Jorge Manuel Tavares Branco Varejão
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Coimbra

Professor Doutor José Vicente Rodrigues Ferreira
Professor Coordenador do Instituto Politécnico de Viseu

Membros suplentes

Professora Doutora Maria Helena Ferreira Marecos do Monte
Professora Coordenadora com Agregação do Instituto Politécnico de Lisboa

Professora Doutora Raquel de Pinto Ferreira Guiné
Professora Coordenadora do Instituto Politécnico de Viseu

Índice

	Página
Índice	1
Índice de tabelas	2
Índice de figuras	3
Siglas, Acrónimos e Definições	5
Apresentação	6
PARTE I – ENQUADRAMENTO PEDAGÓGICO DA LIÇÃO	7
I.1- Aspetos Gerais e Pedagógicos	7
I.2- Objetivos	9
I.3- Metodologia e Recursos	10
PARTE II- DESENVOLVIMENTO DETALHADO DO CONTEÚDO PEDAGÓGICO DA LIÇÃO	11
II.1 Introdução	11
II.2- Produção de biodiesel	17
II.2.1- Tipos de transesterificação	21
II.2.2- Purificação do biodiesel, um problema Ambiental com uma resolução química	26
II.3- Vantagens e desvantagens do biodiesel	30
II.4- Situação atual do biodiesel	36
II.5- Biodiesel: Soluções para o aumento da procura?	45
II.5.1- Simples aumento da produção	45
II.5.2- Aumento sustentado e controlado da produção	55
II.5.3- Biodiesel de 2ª e 3ª geração	57
II.5.4- Comparação entre as várias tecnologias de produção de biodiesel	71
II.5.5- Produção de biodiesel com microalgas	72
II.6- Considerações Finais	78
II.7- Bibliografia	79
Anexo- Descritor da Unidade curricular	86

Índice de tabelas

	Página
Tabela 1- Comparação entre as propriedades mais relevantes de óleos vegetais, biodiesel e diesel.	14
Tabela 2- Diferentes métodos de produção de biodiesel.	20
Tabela 3- Efeito das impurezas do biodiesel nos motores	27
Tabela 4- Capacidade de adsorção da <i>Purolite</i> nas várias formas iónicas.	28
Tabela 5- Argumentos ambientais em alguns países da europa para utilização de biocombustíveis.	36
Tabela 6- Metas europeias de incorporação de biodiesel para 2015.	37
Tabela 7- Origem das matérias-primas usadas na União Europeia para produção de biodiesel em 2012.	38
Tabela 8- Evolução do mercado Ibérico de combustíveis.	42
Tabela 9- Origem do biodiesel produzido em Portugal em 2007.	44
Tabela 10- Diferentes tecnologias para produção de biocombustíveis.	58
Tabela 11- Resumo das principais características das instalações em todo o mundo que produzem HVO.	63
Tabela 12- Resumo das principais características das instalações planeadas ou em construção que produzem HVO.	64
Tabela 13- Rendimento biocombustível por tonelada seca de matéria-prima a partir de processos de termoquímicos baseados na produção de gás de síntese de FT.	68
Tabela 14- Produtividades de algumas fontes de biodiesel.	74
Tabela 15- Empresas ou projetos de demonstração de produção de algas.	75
Tabela 16- Vantagens de desvantagens do cultivo de microalgas por lagoas fotossintéticas ou fotobiorreatores.	77

Índice de figuras

	Página
Figura 1- Evolução da produção da energia elétrica em Portugal.	14
Figura 2- Energia elétrica comercializada pela EDP em 2015 por origem da produção.	15
Figura 3- Consumo mundial de energia elétrica por origem da produção.	15
Figura 4- Consumo mundial de energia por origem da produção.	16
Figura 5- Emissões de gases com efeito de estufa, análise por sector de origem, UE-28, 1990 e 2014 (percentagem do total).	16
Figura 6- Produção de biodiesel em Portugal.	17
Figura 7- Produção primária anual de culturas oleaginosas.	18
Figura 8 - Produção de biodiesel de 1ª geração.	19
Figura 9 - Esquema do processo de esterificação alcalina. Catalisador NaOH ou KOH.	21
Figura 10 - Esquema do processo de saponificação de ácidos gordos.	21
Figura 11- Esquema da produção de biodiesel por hidroesterificação.	25
Figura 12- Descrição das funções da resina.	28
Figura 13- Equação da combustão “ideal” de biodiesel.	33
Figura 14- Quantidade total de CO ₂ por MJoule, emitido na produção de bioetanol e biodiesel.	34
Figura 15- Ganhos e perdas em gases de efeito de estufa de biodiesel e bioetanol (proveniente de diversas matérias-primas e técnicas de fabrico) em relação a combustíveis fósseis.	34
Figura 16- Produção de biodiesel na Europa.	38
Figura 17- Procura de diesel e gasolina na Europa.	39
Figura 18- Evolução da procura de combustíveis para transportes na UE.	40
Figura 19- Repartição do consumo de biodiesel e etanol na UE em 2010.	40
Figura 20- Fluxos de combustíveis <i>de e para</i> a Europa.	41
Figura 21- Evolução do consumo de biodiesel em Portugal.	44
Figura 22- Uma mercadoria preciosa. Em Mumbai, Rajkanya Kawle segura óleo para o jantar da família. Os 250 mililitros de óleo custaram 16 rupias, cerca de 41 cêntimos.	46
Figura 23- Valores RED para as Emissões de GEE (1ª e 2ª Geração).	47
Figura 24- Valores RED para as Emissões de GEE (3ª Geração).	48
Figura 25- Custos de alimentação e de óleos alimentares.	49
Figura 26- Custos de diversos cereais.	49
Figura 27- Uma floresta na ilha malaia de Bornéu foi destruída para dar lugar a esta plantação de palmeiras.	50
Figura 28- Desflorestação para uma plantação palmeiras em Riau, Sumatra, em 2014.	51
Figura 29- O último refúgio do orangotango.	51
Figura 30- A floresta é cortada retirando as madeiras mais importantes e tudo o	

resto é queimado, libertando ainda mais quantidade de CO ₂ para a atmosfera.	52
Figura 31- Vista aérea de turfeiras que estão sendo drenadas e limpas na ilha de Bornéu.	53
Figura 32- Proporção de desmatamento ilegal em Nações com o programa de redução de emissões de CO ₂ – REDD. 2007.	53
Figura 33- O aumento da procura de óleo de palma está alimentando a destruição acelerada do habitat da floresta tropical de orangotangos, empurrando estes macacos, já em perigo, ainda mais perto da extinção a uma taxa cada vez mais rápida.	54
Figura 34- Plantações de palmeiras para óleo de palma na Indonésia.	55
Figura 35- Rendimento em biodiesel por área de diversas plantas.	56
Figura 36- Palma para produção do óleo de palma.	56
Figura 37- Energia contida na biomassa de certas culturas.	58
Figura 38- Esquema da produção de biodiesel de 1ª geração.	59
Figura 39- Esquema da produção de biodiesel de 2ª geração.	60
Figura 40 - Esquema das reações que ocorrem no processo de produção de biodiesel HVO.	61
Figura 41- Esquema simplificado que mostra as vias dos processos de esterificação e de hidrotratamento para a produção de biocombustíveis e respectivos gastos de dióxido de carbono.	62
Figura 42 – Comparação entre as emissões de diesel da norma europeia 590 e biodiesel HVO testado em camiões e carros.	63
Figura 43- Esquema da produção de biodiesel de 3ª geração.	64
Figura 44- Alguns exemplos das reações exotérmicas que ocorrem no processo de <i>Fischer-Tropsch</i> .	67
Figura 45- O processo <i>Fischer-Tropsch</i> (FT) da produção de biodiesel BTL.	67
Figura 46- Produtos da reação FT a altas e baixas temperaturas.	68
Figura 47- Várias etapas da reação de <i>Fischer-Tropsch</i> .	69
Figura 48- Esquema da produção da fábrica da Neste existente no porto de Roterdão.	70
Figura 49- Reator de <i>Fischer-Tropsch</i> (SASOL-Chevron).	70
Figura 50- Esquema da produção de biodiesel de 3ª geração da Neste e StoraEnso a partir de resíduos florestais.	71
Figura 51- Evolução tecnológica do biodiesel, matérias-primas e produtos.	72
Figura 52- Comparação do Poder Calorífico e Número de Cetano dos vários tipos de biodiesel em que o HVO e o BTL apresentam os maiores valores.	72
Figura 53- Comparação da Estabilidade de Oxidação e Ponto de turvação dos vários tipos de biodiesel em que o HVO e BTL apresenta os melhores valores.	73
Figura 54- Comparação da Quantidade de enxofre e Emissões de NOx dos vários tipos de biodiesel em que o HVO e BTL apresenta os melhores valores.	73
Figura 55- Cultivo de microalgas em larga escala por lagoas abertas.	76
Figura 56- Empilhamento vertical de fotobiorreatores para cultivo de macroalgas.	77

Siglas, Acrónimos e Definições

ACEA- Associação dos Construtores Europeus de Automóveis

bioLPG- *bio Liquefied Petroleum Gas*, bioGPL (Gás de Petróleo Liquefeito)

BTL- *Biomass-To-Liquids*, indica processos para converter a biomassa em combustíveis líquidos

EIA- *Energy Information Administration* dos Estados Unidos da América

EM- Estados Membros

EUA- Estados Unidos da América

ETAR- Estação de Tratamento de Águas Residuais

FAME- *Fatty Acids Metyl Esters*, Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos

FT- *Fischer-Tropsch*, processo químico que tem o nome dos seus inventores originais e que converte gás de síntese em cadeias de hidrocarbonetos

GEE- Gases com efeito de estufa

HVO- *Hydrotreated Vegetable Oil*, Óleo Vegetal Hidrogenado

IPBeja- Instituto Politécnico de Beja

MTOE- *Million Tonnes of Oil Equivalent*, Milhões de Toneladas de Equivalente de Petróleo

NEXBTL- Marca registada da empresa Neste para o biodiesel do processo HVO de 2ª geração

NOx- Óxidos de azoto (NO₂ e NO)

OAU- Óleos alimentares usados

RED- Diretiva europeia 2009/28/EC da Promoção das Energias Renováveis

REDD- Programa das Nações Unidas de redução de Emissões por Desmatamento e Degradação Florestal.

Syngas- Uma mistura de monóxido de carbono e hidrogénio (gases principais) produzidos por gaseificação de várias matérias-primas, é utilizado para o fabrico de combustíveis sintéticos.

UC- Unidade Curricular

UE- União Europeia

Problemática ambiental do biodiesel: uma perspetiva química

Apresentação

A presente lição, subordinada ao tema “Problemática ambiental do biodiesel: uma perspetiva química”, surge no âmbito das Provas Públicas de Avaliação da Competência Pedagógica e Técnico-Científica para acesso à categoria de Professor Coordenador, no disposto nos n.ºs 8 a 11 do artigo 6.º do Decreto-Lei n.º 207/2009, de 31 de agosto na redação dada pela Lei n.º 7/2010, de 13 de maio, da carreira docente do ensino Superior Politécnico. O oponente ao concurso de provas públicas para professor coordenador tem de apresentar uma lição no âmbito da área científica para que concorre.

Este documento, encontra-se organizado em duas partes, sendo a primeira relativa ao enquadramento pedagógico da lição, e a segunda, respeitante ao desenvolvimento detalhado da matéria ministrada na lição.

O tema selecionado é justificado pela sua atualidade e pela controvérsia que tem gerado no meio científico e social, em que a Química pode dar uma resposta sustentável a um problema ambiental que, sendo uma área transversal recebe apoio de várias outras áreas. Além do conhecimento técnico e científico pretende-se também incutir aos alunos um espírito crítico sobre este tema.

PARTE I – ENQUADRAMENTO PEDAGÓGICO DA LIÇÃO

1.1- Aspetos Gerais e Pedagógicos

A lição é constituída por uma parte teórica de uma aula, inserida no programa da Unidade Curricular (UC) de Valorização de Resíduos, do 3º ano da licenciatura em Engenharia do Ambiente da Escola Superior Agrária do Instituto Politécnico de Beja (IPBeja), cujo o descritor se encontra em anexo. Trata-se de uma disciplina semestral com uma carga horária semanal de 4h teórico-práticas. Este documento suporta a parte teórica da aula. A primeira questão pode surgir devido ao facto de a matéria de uma aula teórico-prática de 4 horas ser apresentada numa lição de 1 hora. Esta diferença tem a ver com a interatividade que se pretende com os alunos, ao serem levantadas diversas questões. Por outro lado, na aula são ainda apresentados e discutidos casos concretos de aplicação. Assim a aula terá o seguinte plano:

- Apresentação e discussão com os alunos da parte teórica: 1:30h.
- Pesquisa por parte dos alunos com apoio do professor de casos de estudo e novas técnicas ou aplicações: 1h.
- Apresentação e discussão por parte dos alunos aos colegas e professor dos resultados escolhidos da pesquisa anterior: 1:30h.

Na aula seguinte é produzido no laboratório, biodiesel a partir de diversos óleos vegetais, gorduras e óleos usados, estes trazidos pelos alunos. Nesta aula pode ainda ser feita uma ficha de trabalho sobre a aula anterior em conjunto com os resultados e discussão do trabalho laboratorial.

Pretende-se com esta UC que, além do conhecimento de tecnologias já conhecidas, os alunos “alarguem os seus horizontes” em relação a temas mais recentes ou mesmo que se perspetivem de evoluir brevemente. Esta UC deve atribuir aos alunos, competências nestas novas áreas, para serem úteis às empresas ou montarem uma empresa em novos ramos de atividade. Por outro lado, também se pretende que os

alunos adquiram competências que, para além de resolverem problemas das tecnologias envolvidas, proponham nas empresas, alternativas mais recentes e inovadoras, ambientalmente mais corretas, aliadas se possível, a um melhor resultado económico. Os alunos não só devem compreender as novas tecnologias, bem como também apresentarem contributos para a resolução de alguns problemas resultantes da sua utilização.

Assim esta UC, incide fundamentalmente nos seguintes aspetos: Energia e biomassa. Aproveitamento energético da biomassa. Biocombustíveis. Tecnologias limpas: conceito e exemplos. Tecnologias de conversão biológica de resíduos: aeróbicas e anaeróbicas.

A lição deverá ocorrer numa fase mais adiantada da UC, após terem sido tratadas, nas duas primeiras aulas, as matérias correspondentes à Energia, em que se aborda:

- as fontes de energia no planeta;
- a situação energética em Portugal e no mundo;
- a necessidade de recorrer aos resíduos e às energias renováveis, tendo em conta a escassez de certas fontes energéticas e os efeitos destas no clima e no meio ambiente.

Como consequência, é indispensável a Valorização de Resíduos, dada a limitação de certas matérias-primas no planeta e a consequência da utilização de energias fósseis no planeta. Ainda no que diz respeito à energia, sendo a biomassa uma energia renovável, é importante conhecer as diversas técnicas de aproveitamento, para o aluno decidir em determinadas circunstâncias, qual a mais favorável.

A aula terá uma apresentação e este documento escrito, mais desenvolvido, detalhado e com ligações a bibliografia ou a *sítes* para o aluno aprofundar e ver outros pontos de vista da matéria em estudo. Este documento escrito e as respetivas ligações nele existentes, possibilitam também ao aluno uma melhor reflexão e consolidação dos temas apresentados e discutidos na aula, servindo também como documento de estudo e reflexão para as avaliações.

1.2- Objetivos

A par das matérias lecionadas, pretende-se, do ponto de vista pedagógico, que esta lição potencie, não apenas a capacidade de síntese dos estudantes, mas muito importante também, o seu espírito crítico. O aluno deve ser motivado a procurar sempre vias alternativas através da análise da aplicabilidade de novas soluções para as diversas necessidades e problemas do futuro local de trabalho. É fundamental que no seu trabalho não se esqueça de um princípio importante: *“Está bem, mas poderá estar melhor”*.

Esta lição tem como objetivo discutir a problemática da utilização do biodiesel, tanto de um ponto de vista ambiental como de uma perspetiva química, muito importante na resolução dos problemas e na compreensão pelos alunos das tecnologias envolvidas.

Este documento, que suporta a aula, pretende demonstrar aos alunos a importância da química, nas diversas fases da sua aprendizagem e não só na fase inicial como disciplina de base. A química também é importante como matéria de apoio e de compreensão de diversos fenómenos que podem ocorrer nas diversas matérias da especialidade do seu trabalho, sendo importante como fundamento da tomada de decisões.

Pretende-se também alertar para as consequências da utilização descontrolada da produção de biodiesel. Para a resolução de um problema, devem ser abordados os vários pontos de vista, de modo a incutir aos alunos uma análise crítica, fundamentada em dados científicos.

Demonstra-se ainda que muitas das consequências nefastas do biodiesel para o meio ambiente e para a sociedade podem ser resolvidas recorrendo a outros processos químicos alternativos, mais eficientes e com menores consequências.

1.3- Metodologia e Recursos

A execução pedagógica da lição terá como base uma metodologia expositiva, com recurso a computador com internet para expor os princípios fundamentais. Os vários casos de aplicação ou de investigação são pesquisados e explicados pelos alunos aos restantes colegas e professor, através também de metodologias expositivas.

Os alunos devem ter sempre em conta as vantagens e desvantagens dos processos. A participação dos estudantes, deve ser estimulada pela relativização das potencialidades e fragilidades do conhecimento base que constitui o objeto da lição.

São ainda fornecidos aos alunos, além do texto de apoio escrito, diversos links para consulta de diversa documentação como sejam filmes, notícias, apresentações e artigos científicos, através da página da UC no *moodle*.

Uma outra ferramenta de trabalho pedagógica que pode ser usada é o programa gratuito *Kahoot!* (<https://kahoot.it>), que permite que se possa fazer no final um jogo pedagógico em grupo, de perguntas e respostas alternativas em contexto de sala de aula. O programa permite que sejam utilizados tanto computadores ou *tablets* como telemóveis. As questões e as possíveis respostas em alternativa (normalmente 4), tanto podem ser elaboradas pelos alunos entre si, como só pelos docentes. Por exemplo no fim da aula, cada grupo de alunos pode elaborar um conjunto de questões e respostas a serem jogadas pelos outros grupos. Os alunos têm um tempo limitado para responderem às diferentes alternativas e no fim é obtida uma pontuação.

PARTE II- DESENVOLVIMENTO DETALHADO DO CONTEÚDO PEDAGÓGICO DA LIÇÃO

II.1 Introdução

“O motor diesel pode ser alimentado com óleos vegetais e poderá ajudar consideravelmente o desenvolvimento da agricultura nos países onde ele funcionar. Isto parece um sonho do futuro, mas eu posso predizer com inteira convicção que esse modo de emprego do motor diesel pode, num dado tempo, adquirir uma grande importância”.

Rudolph Diesel, 1911

“O uso de óleos vegetais para combustíveis de motores pode parecer insignificante hoje. Mas tais óleos podem tornar-se no decorrer do tempo, tão importantes como o petróleo e os produtos de carvão nos nossos dias.”

Rudolph Diesel, 1912

Em 1900 a sociedade Otto levou à Exposição Universal de Paris um pequeno motor Diesel que trabalhava com óleo de amendoim, funcionando tão bem que poucos visitantes se apercebiam da diferença.

Outros trabalhos usando óleos vegetais como combustível foram descritos nas décadas de 30 e 40. A crise do petróleo e energética no fim dos anos 70, início dos anos 80, bem como a preocupação com a exploração de recursos não-renováveis, trouxeram novos incentivos à procura por combustíveis alternativos aos convencionais, baseados no petróleo. Nos anos 70 começaram a adicionar-se diversos óleos ao gasóleo, como por exemplo óleo de coco nas Filipinas.

Como é possível constatar, a utilização de óleos vegetais como combustível não é uma “descoberta” dos nossos dias, podemos é dizer que é feito um aproveitamento melhor e mais rentável através da utilização do biodiesel.

O biodiesel revela melhores propriedades físicas e químicas que a utilização direta dos óleos vegetais, como por exemplo a viscosidade, não causando danos nos motores, mesmo nos mais modernos de injeção direta.

A utilização de óleos puros pode provocar muitos problemas nos motores, como acumulação de carvão nos injetores, especialmente nos motores de injeção direta.

Biocombustíveis

Segundo a diretiva europeia 2003/30/CE, Biocombustível, é o combustível líquido ou gasoso para transportes produzido a partir de biomassa.

No texto desta mesma diretiva são considerados biocombustíveis, pelo menos os produtos a seguir indicados:

- a)** «Bioetanol»: etanol produzido a partir de biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos, para utilização como biocombustível;
- b)** «Biodiesel»: éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível;
- c)** «Biogás»: gás combustível produzido a partir de biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível, ou gás de madeira;
- d)** «Biometanol»: metanol produzido a partir de biomassa, para utilização como biocombustível;
- e)** «Bioéter dimetílico»: éter dimetílico produzido a partir de biomassa, para utilização como biocombustível;
- f)** «Bio-ETBE (bioéter etil-*ter*-butílico)»: ETBE produzido a partir do bioetanol; A percentagem volumétrica de bio- ETBE calculada como biocombustível é de 47 %;
- g)** «Bio-MTBE (bioéter etil-*ter*-metílico)»: combustível produzido com base no biometanol. A percentagem volumétrica de bio-MTBE calculada como biocombustível é de 36 %;

- h) «Biocombustíveis sintéticos»: hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa;
- i) «Biohidrogénio»: hidrogénio produzido a partir de biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos, para utilização como biocombustível;
- j) «Óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas»: óleo produzido por pressão, extração ou métodos comparáveis, a partir de plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respetivos requisitos relativos a emissões.¹

O biodiesel é então um combustível renovável constituído por ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME – *Fatty Acids Methyl Esters*, 1ª geração), geralmente produzido por transesterificação de várias matérias-primas renováveis:

- óleos vegetais provenientes de diversas sementes como por exemplo colza, girassol, soja, palma e *jatropha*.
- óleos alimentares usados.
- gorduras animais de diversas origens.

Este combustível pode ser utilizado puro (B100) ou em misturas com gasóleo, BXX, num motor diesel, sendo XX a percentagem de incorporação no diesel fóssil.

Com as novas gerações de biodiesel a aplicação deste vai ser muito mais alargada, indo desde carros de alta competição até a aviões de carreiras comerciais.

Na tabela 1 podemos ver a comparação entre as propriedades mais relevantes do diesel, biodiesel e óleos vegetais. Pode-se observar a grande diferença de viscosidade entre um óleo vegetal e o respetivo éster metílico (biodiesel), assim como o carbono residual. Também é de salientar a grande diferença na quantidade de enxofre, entre o diesel e os restantes líquidos de origem vegetal.

Tabela 1 – Comparação entre as propriedades mais relevantes de óleos vegetais, biodiesel e diesel.²

Propriedades	Diesel	Óleo girassol	Ésteres metílicos do óleo de girassol	Óleo colza	Ésteres metílicos do óleo de colza
Viscosidade (cSt) 50°C	3	35	4	26	4
Calor de combustão (MJ/l)	35	34	33	34	33
Nº cetanas	>45	33	45-51	44-51	52-56
Carbono residual (%)	0,15	0,42	0,05	0,25	0,02
Enxofre (%)	0,29	0,01	0,01	0,002	0,002

Utilização da energia - para onde caminhamos?

Na produção de energia elétrica em Portugal, a evolução tem sido no sentido da preservação do ambiente, aumentando cada vez mais o peso das energias renováveis (figura 1).

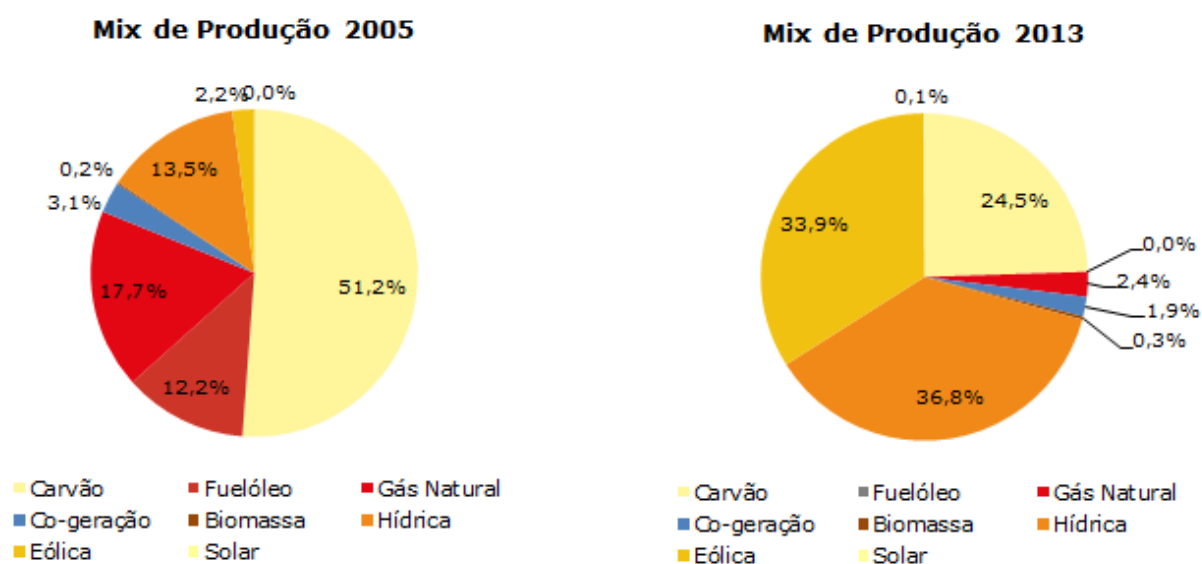


Figura 1- Evolução da produção da energia elétrica em Portugal.³

Na análise da produção da energia elétrica em Portugal destaca-se a evolução da hídrica de 13,5 para 36,8% e a eólica que evolui de 2,2 para 33,9% entre 2005 e 2013 (figura 1). Se compararmos ainda com 2015 (aqui apenas valores da EDP), a evolução da eólica é enorme que passa para 50,8%, como se pode verificar na figura 2. A hídrica baixou em percentagem, mas pode ter a ver com o ano hídrico e com o facto da eólica ter subido.

Repartição por tecnologia da energia comercializada pela EDP Serviço Universal em 2015

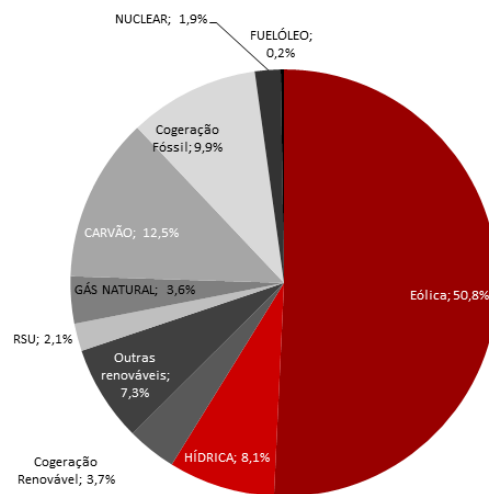


Figura 2- Energia elétrica comercializada pela EDP em 2015 por origem da produção.⁴

Comparando com os valores de produção de energia elétrica no mesmo ano a nível mundial a situação de Portugal (figura 2) é bastante mais favorável, ou seja, verifica-se um maior peso das renováveis do que no caso mundial (figura 3).

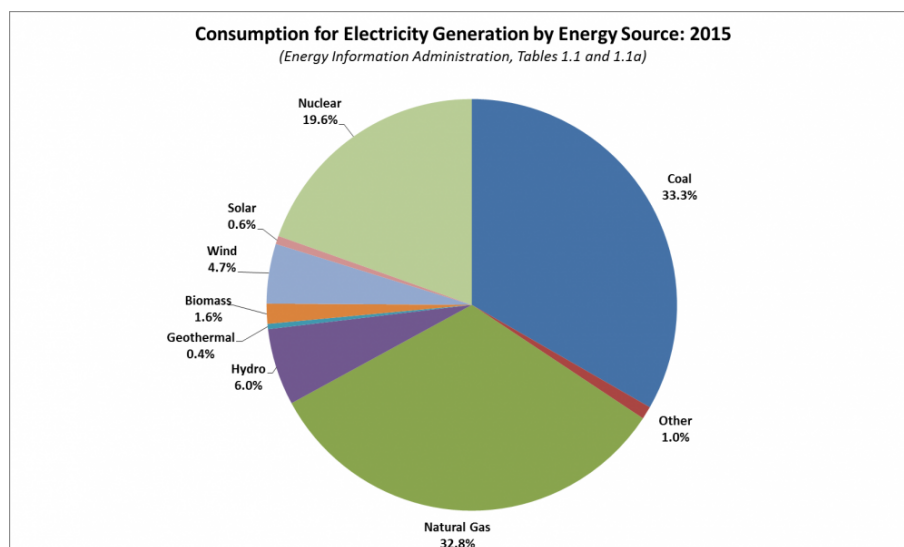


Figura 3- Consumo mundial de energia elétrica por origem da produção.⁵

Já na origem da produção do consumo mundial de energia em 2015 a situação é muito menos favorável, sendo a maior fonte o petróleo, o carvão e o gás natural, totalizando os combustíveis fósseis 85,5%, como se pode observar na figura 4. Aqui o peso dos biocombustíveis é de apenas 0,57%, sendo muito importante o desenvolvimento que nesta área está a acontecer, mas ainda insuficiente. Este facto revela que nesta área ainda existe um grande mercado potencial para os biocombustíveis.

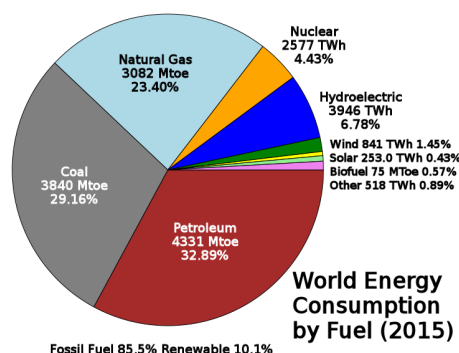


Figura 4- Consumo mundial de energia por origem da produção.⁶

Na União Europeia, o sector dos transportes é responsável por quase um quarto das emissões de gases com efeito de estufa (GEE), sendo o setor que mais aumentou desde 1990, como se pode verificar na figura 5. Assim sendo, será muito importante procurar formas de reduzir as emissões poluentes deste sector, quer através de veículos mais limpos e eficazes (elétricos), quer através da utilização de biocombustíveis que possibilitem reduzir as emissões de GEE bem como reduzir a dependência energética dos combustíveis fósseis. A redução dos GEE pelos biocombustíveis é realizada tendo em conta o ciclo de vida das plantas ou a utilização de resíduos como óleos alimentares usados, gorduras animais, resíduos agrícolas, industriais ou urbanos, que as novas gerações de biodiesel possibilitam, como se verá mais adiante.

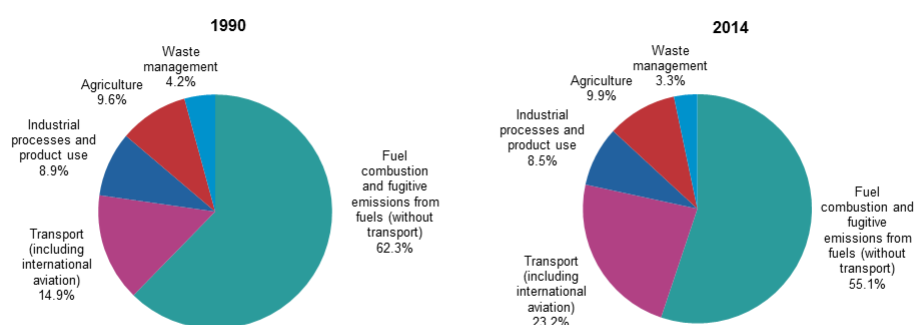


Figura 5- Emissões de gases com efeito de estufa, análise por sector de origem, UE-28, 1990 e 2014 (percentagem do total).⁷

II.2- Produção de biodiesel

O início da produção deste combustível teve lugar na Alemanha em 1990, a produção foi destinada ao sector dos transportes, começando a ser utilizado nos táxis nas principais cidades. Estes veículos foram utilizados para promover a utilização deste combustível.

Em Portugal a primeira licença de comercialização de biodiesel foi concedida em 2005, a produção na vizinha Espanha começou em 2002.⁸

Em Portugal existiam 8 produtores de biodiesel em 2014, cuja capacidade de produção instalada anual era cerca de 731 mil toneladas, com 45% dela utilizada para o mercado nacional (figura 6).

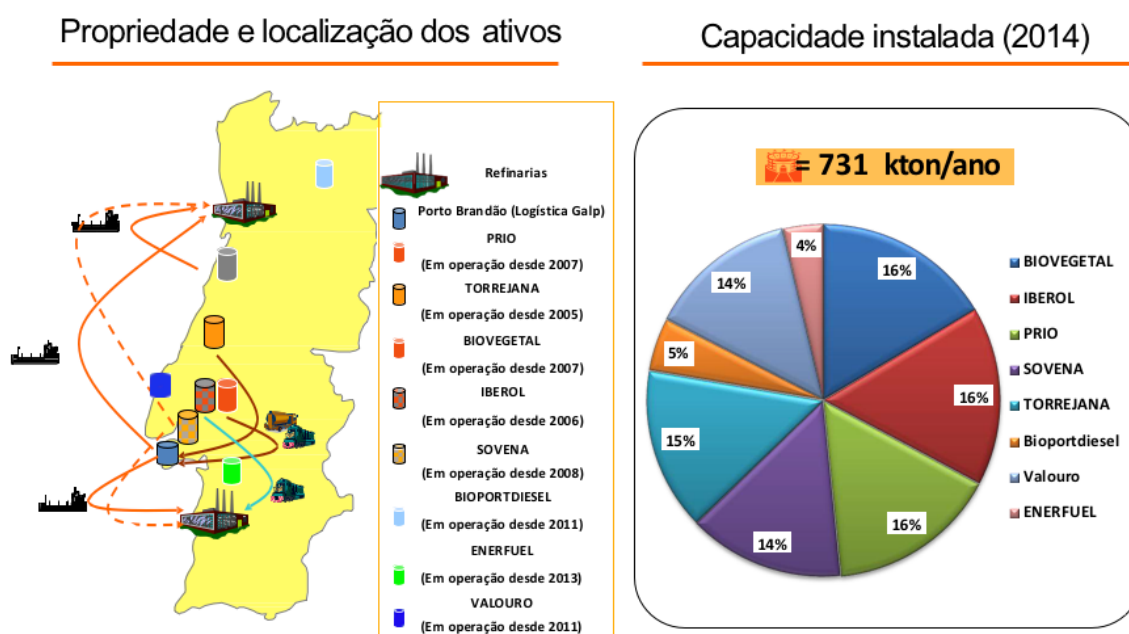


Figura 6- Produção de biodiesel em Portugal.⁹

Uma vez que os preços do biodiesel a partir de óleos vegetais comestíveis são mais elevados do que de combustível diesel, os resíduos de óleos vegetais, óleos vegetais não refinados e óleos alimentares usados, são preferidos como fontes de biodiesel potencial de baixo preço.¹⁰

Maioritariamente, o biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais. As propriedades do biodiesel produzido vão depender, para além das condições de produção, do tipo de oleaginosa utilizada.

Em termos mundiais de produção de oleaginosas a partir dos dados estatísticos da FAO (2014), é possível afirmar que no continente americano, o Brasil tem vindo a envidar esforços no sentido de aumentar a produção em soja, enquanto na Ásia, a China, a Índia, a Indonésia e a Malásia centram a sua produção na palma, com o objetivo de produzir óleo. Na Europa, a estratégia é mais diversificada, mas centra-se principalmente na produção de colza e de girassol, com as maiores produções centradas em França, Alemanha, Rússia, Espanha e Ucrânia.¹¹

O continente asiático, seguido pelo continente americano, regista as maiores produções de oleaginosas (Figura 7). Os Estados Unidos da América, registam uma produção anual média crescente da ordem das 16 milhões de toneladas de soja. Contudo, a produção da Argentina, do Brasil e do Canadá (8, 10 e 4 milhões de toneladas, respetivamente) também têm expressão e contribuem para colocar o continente americano próximo dos níveis de produção da Ásia. O continente asiático tem apostado fortemente na produção de culturas oleaginosas, com maior relevância para o óleo de palma e em menor escala a jatropha.¹²

A produção de óleos para produção de biodiesel a nível mundial tem vindo a aumentar, principalmente no continente asiático, como se pode verificar na figura seguinte:

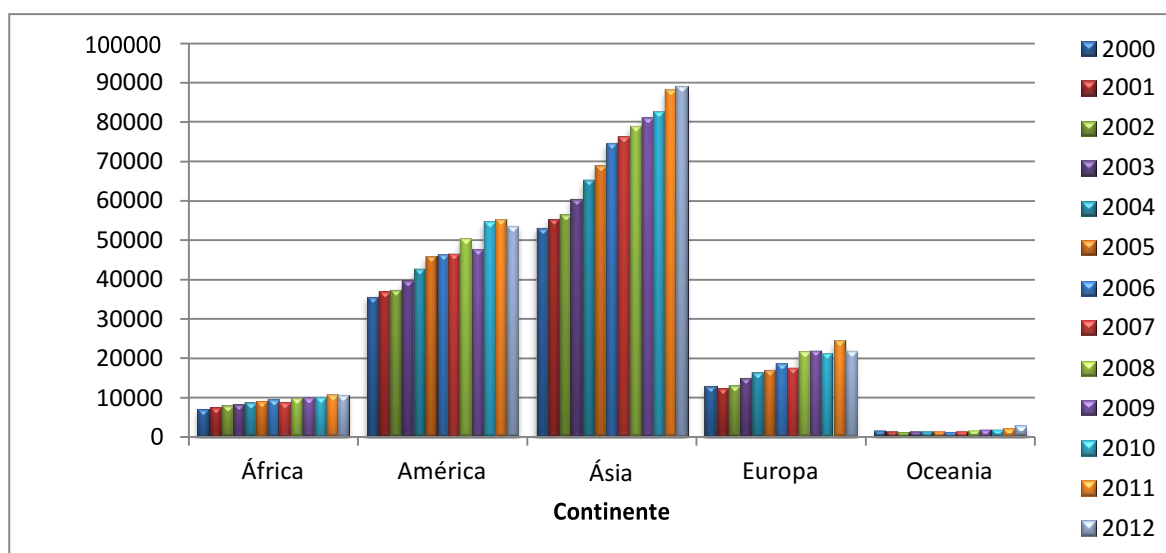


Figura 7- Produção primária anual de culturas oleaginosas.¹²

O processo de transesterificação dos óleos e gorduras é conhecido desde o fim do século XVIII e tem sido largamente utilizado. Na figura 8 pode-se observar um esquema da produção de biodiesel.

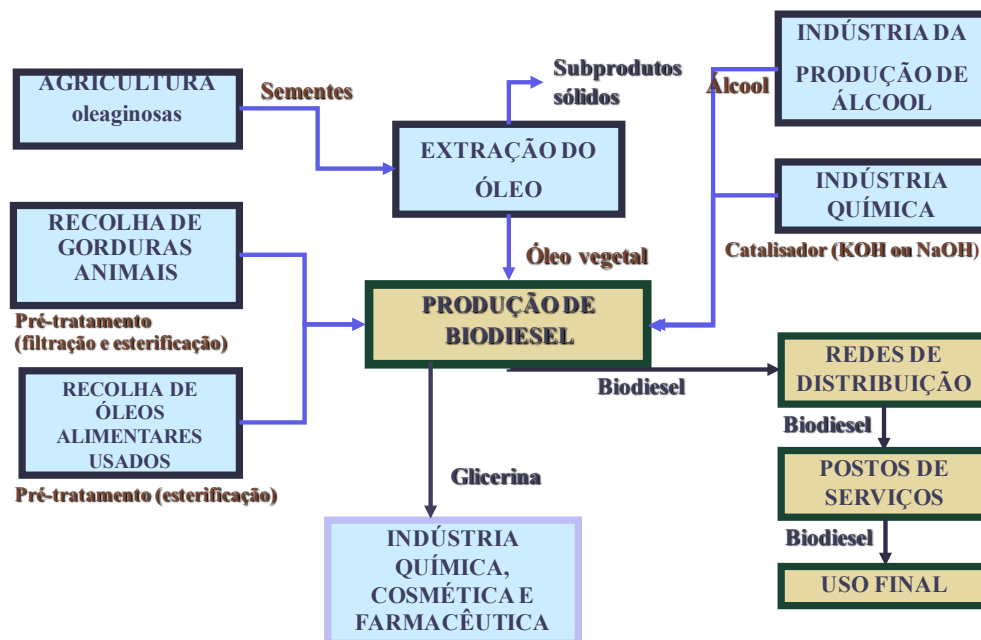


Figura 8- Produção de biodiesel de 1ª geração.¹³

Existem diferentes métodos de produção e aplicação de biodiesel, como uso direto e mistura, microemulsões, *cracking* térmico (pirólise) de óleo vegetal e transesterificação. Mas pode ainda ser produzido também por hidroesterificação e via gás de síntese.¹⁴

A tabela 2 mostra as diferentes técnicas para transformar óleos vegetais e gorduras animais em combustíveis. O método mais utilizado é a transesterificação em que se obtém o biodiesel tradicional ou de 1ª geração.

A utilização de óleos alimentares diretamente nos motores, como demonstram vários testes, pode causar deposição de carvão nos injetores e um aumento da viscosidade do óleo do motor. Estes problemas podem ser revolidos com a adição de álcoois de cadeia curta e outros solventes.

A pirólise consiste na decomposição térmica de substâncias na ausência de oxigênio e na presença ou não de catalisador, rompendo ligações químicas, originando moléculas mais pequenas. A pirólise de craqueamento catalítico de óleos e gorduras origina

alcanos, alcenos, alcadienos, cicloalcanos, alquilbenzenos, ácidos carboxílicos, aromáticos e pequenas quantidades de produtos gasosos.¹⁵

Tabela 2- Diferentes métodos de produção de biodiesel.¹⁶

Métodos	
Uso direto e mistura com gasóleo	
Definição	Uso direto como combustível diesel ou mistura com gasóleo
Vantagens	Como é líquido – mais fácil o transporte Poder calorífico (80% do combustível diesel) Prontamente disponível. Renovável
Desvantagens	Maior viscosidade Baixa volatilidade Reatividade de cadeias de hidrocarbonetos insaturados
Problemas de utilização em motores	Formação de coque Depósitos de carbono Formação de um anel de lubrificação aderente no cilindro dos motores Espessantes e gelificantes do óleo lubrificante
Microemulsões	
Definição	Microemulsões de óleo e álcool etílico que substituem alguns tipos de diesel ^a Microestruturas com dimensões geralmente na gama 1-150 nm, formadas de maneira espontânea a partir dos líquidos imiscíveis
Vantagens	Boa pulverização durante a combustão Viscosidades de combustível mais baixas
Desvantagens	Menor número de cetano Baixo conteúdo em energia
Problemas de utilização em motores	Combustão incompleta Formação de depósitos de carbono Aumento da lubrificação do óleo
Craqueamento térmico (Pirólise)	
Definição	Conversão de cadeias largas e substâncias saturadas (base da biomassa) no biodiesel através da utilização de calor
Vantagens	Quimicamente parecido com os derivados de petróleo, gasolina e diesel
Desvantagens	Uso intensivo de energia durante o craqueamento, o que implica maiores custos.
Transesterificação	
Definição	Reação de um óleo ou gordura com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerina
Vantagens	Renovável Maior número de cetano Menos emissões Alta eficiência de combustão
Desvantagens	Eliminação de subprodutos (glicerina e águas residuais)

a: Diesel com uma temperatura de ignição entre 254-285°C e nº de cetano entre 40-55

No processo mais utilizado, o biodiesel é produzido quimicamente, reagindo um óleo vegetal ou gordura animal com um álcool de cadeia curta, geralmente por uma reação

de transesterificação alcalina (devido ao catalisador ser um produto alcalino). O álcool mais utilizado é o metanol, mas também se pode utilizar etanol, propanol ou mesmo butanol. A Figura 9 mostra a reação de triglicérido com álcool na presença de um catalisador, produzindo biodiesel (mistura de ésteres alquílicos) e glicerina.¹⁷

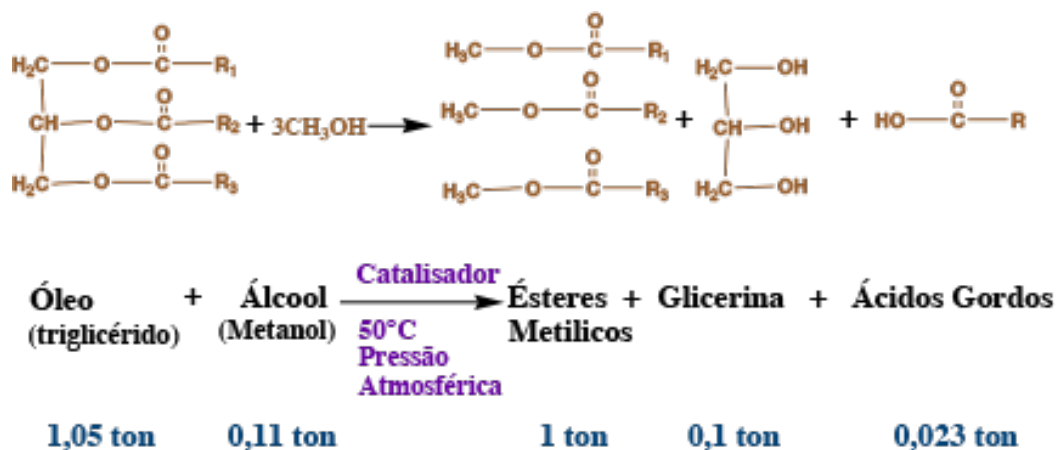


Figura 9- Esquema do processo de esterificação alcalina. Catalisador NaOH ou KOH.

Neste processo, em meio alcalino, os ácidos gordos livres vão formar sabão, como pode ser observado na figura seguinte:

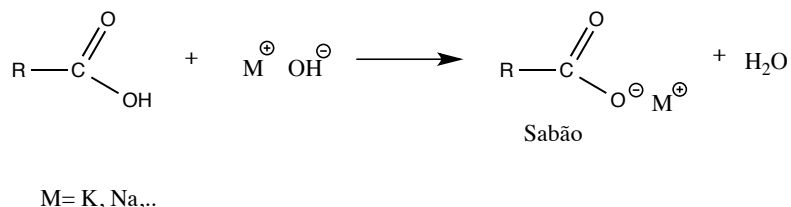


Figura 10- Esquema do processo de saponificação de ácidos gordos.

O aparecimento de ácidos gordos livres vai assim dificultar o processo de produção de biodiesel pois além de baixarem o rendimento, torna difícil a separação porque se distribuem por ambas as fases, inclusive na zona de divisão dessas mesmas fases.

II.2.1- Tipos de transesterificação

Transesterificação por catálise ácida

Na transesterificação por catálise ácida são misturados simultaneamente o óleo ou a gordura com o catalisador ácido e o álcool. As condições mais propícias para a reação ocorrer são: pressão atmosférica e a uma temperatura de 60 °C. Não é necessário a

mistura prévia do catalisador com metanol se ambos se encontrarem no estado líquido.

A catálise ácida pode ter vantagens devido ao facto de ocorrer esterificação dos ácidos gordos livres. No entanto, devido à baixa velocidade de reação e ao facto de requerer equipamentos mais dispendiosos ligados à utilização de ácidos, este tipo de transesterificação é pouco usado. Além disso, também requer razões molares superiores, o que obriga a utilizar reatores de maiores dimensões.

A transesterificação por catálise ácida de um modo geral apenas é usada à escala laboratorial.^{8,18}

Transesterificação por catálise básica

Este é o tipo transesterificação mais utilizado pela indústria para produção de biodiesel, sendo um processo rápido e envolvendo reagentes e equipamentos de menor custo, conduz ainda a rendimentos da reação superiores.

A transesterificação por catálise básica ocorre em duas partes. Inicialmente, através da reação de um álcool (metanol) com uma base forte (hidróxido de sódio ou de potássio) formando o metóxido de sódio (ou potássio). Na segunda parte ocorre a transesterificação onde o metóxido reage com os carbonilos dos triglicéridos libertando a glicerina e formando o correspondente éster metílico do ácido carboxílico.

Este processo de transesterificação por catálise básica é muito sensível à água, assim, é muito importante que tanto o óleo como o álcool utilizado tenham um baixo teor em água. Em condições alcalinas, a presença de água pode provocar a hidrólise de alguns ésteres e a consequente saponificação, processo que não só consome catalisador como conduz à formação de sabões. Nesta situação verifica-se uma limitação do rendimento da produção de ligado a um aumento da dificuldade na purificação do biodiesel.

Os produtos da reação são, essencialmente, o biodiesel e a glicerina, que irão rapidamente formar duas fases distintas. A glicerina mais densa dissolve ou arrasta a maioria das impurezas existentes: sabões, metanol e o metóxido de sódio sobrantes.

Na fase do biodiesel ficarão as moléculas de triglicéridos não convertidas ou semiconvertidas, tais como os monoglicéridos e os diglicéridos, além de outras impurezas em pequenas quantidades.^{18,19, 20, 21}

Transesterificação enzimática

Tal como o nome indica, a transesterificação enzimática utiliza enzimas como catalisadores da reação. Enzimas são grupos de substâncias orgânicas de natureza normalmente proteica, especializadas em catalisar reações biológicas, que devido a serem sintetizadas por seres vivos, são altamente versáteis na catálise de vários tipos de reações que ocorrem, normalmente, sob condições suaves, à temperatura ambiente e a pH próximo da neutralidade.

Uma enzima catalisa um conjunto muito específico de reações, pelo que, a formação de produtos secundários raramente ocorre. A atividade enzimática é, geralmente, muito sensível às condições reacionais, que devem, portanto, ser rigorosamente controladas de modo a evitar a inativação da enzima. Existem valores ótimos de temperatura e limites de tolerância de pH, o que limita de um modo muito importante a sua atividade.²²

Transesterificação utilizando co-solventes

Como já foi referido, os problemas inerentes ao uso de catalisadores básicos homogêneos são os seguintes:

- formação de sabões como subproduto quando a concentração de ácidos gordos é alta
- difícil separação do catalisador homogêneo a partir da mistura reacional
- geração de grande quantidade de águas residuais durante a remoção do catalisador e lavagem do biodiesel.²³

Como as fases de óleo e de álcool num sistema de transesterificação, são imiscíveis, a transferência de massa entre as duas fases torna-se um fator importante que afeta a velocidade da reação. Embora a miscibilidade das duas fases possa ser melhorada pelo

aumento da temperatura, isto implica consumo de energia e, por outro lado, a menos que se utilize um sistema pressurizado, a temperatura de reação é limitada pelo ponto de ebulição do álcool. É neste ponto que podem intervir os co-solventes, que podem aumentar a solubilidade do óleo vegetal e metanol, a temperaturas de reação mais baixas. Isto pode acelerar a velocidade de reação. Além disso, uma vez que os co-solventes têm pontos de ebulição baixos são fáceis de recuperar e reutilizar.²⁴

A adição de um co-solvente, tal como por exemplo o tetrahidrofurano, dá origem a um sistema de uma fase no qual o óleo é dominante. O tetrahidrofurano é um co-solvente frequentemente utilizado nas reações de transesterificação, mas tende a formar peróxidos durante a armazenagem. Um outro exemplo de um co-solvente é o éter dimetílico em que a sua adição melhora consideravelmente a velocidade da transesterificação.^{16,25}

A adição de solventes orgânicos pode assim reduzir a resistência à transferência de massa provocada pela formação de uma interfase entre o metanol hidrófilo e triglicéridos hidrofóbicos. A adição de co-solventes na reação de transesterificação, permite a conversão simultânea dos ácidos gordos livres e dos triglicéridos. Podem ser utilizados como co-solventes o hexano, o éter metil-*tert*-butílico (MTBE), o tetrahidrofurano (THF), que tornam o metanol, os ácidos gordos e os triglicerídeos completamente miscíveis e permitindo assim acelerar a reação.¹⁶

Em alternativa à transesterificação podemos produzir biodiesel por um processo de hidroesterificação.

Hidroesterificação

Processo em que ocorre em primeiro lugar a hidrólise de todos os triglicéridos, diglicéridos e monoglicéridos. A hidrólise ocorre entre os glicéridos atrás referidos e a água, produzindo ácidos gordos e glicerina. Industrialmente utiliza-se vapor de água para reagir com os glicéridos.

No passo seguinte da hidroesterificação dá-se a esterificação de todos os ácidos gordos com metanol (ou outro álcool de cadeia curta) produzindo biodiesel e água (figura 11).

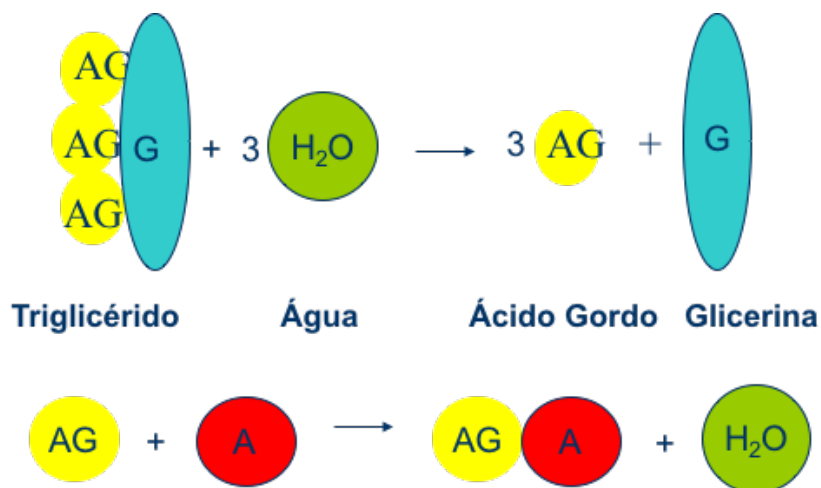


Figura 11- Esquema da produção de biodiesel por hidroesterificação.²⁶

Não existe contacto da glicerina (já removida na hidrólise) com o biodiesel (produzido na esterificação). O grau de pureza da glicerina é elevado permitindo ser adicionada a rações animais, uma vez que não tem metanol.

Este processo permite o uso de qualquer matéria-prima gorda: gordura animal, óleo vegetal, borras ácidas de refinação de óleos vegetais, gorduras de vísceras de animais ou outra gordura mesmo com elevada acidez. Estas matérias-primas são totalmente transformadas em biodiesel independente da acidez e da humidade que possuam. Em oposição o processo de preparação de biodiesel convencional (transesterificação alcalina) requer matérias-primas com baixa acidez e baixo teor de humidade.

O biodiesel aqui produzido é mais puro, evitando lavagens que geram grandes quantidades de efluentes. Como subproduto é produzida água, que se separa bem, tanto da glicerina como do biodiesel. Por outro lado, como as quantidades estequiométricas são certas, não há metanol sobrando da reação evitando assim mais um processo (destilação).

Estima-se que uma unidade de produção de biodiesel por transesterificação possui um custo operacional de 45 €/t de biodiesel (energia elétrica, energia térmica, produtos

químicos e mão de obra). A hidroesterificação por dispensar catalisadores homogêneos ou ácidos e bases de lavagem possui um custo operacional de 22,7 €/t.

O investimento inicial na fábrica é maior, mas o custo operacional é menor, o que permite o retorno mais rápido do capital investido. Mas ainda existem outras vantagens:

- Permite o uso de matéria-prima mais variadas.
- Permite o uso de matérias-primas mais baratas, inviáveis para a transesterificação alcalina.
- Permite o uso da mistura destas matérias-primas, independentemente da acidez e humidade que possuem.
- Permite conversões superiores a 99 %.
- Velocidade para completar a reação é maior, o tempo para produção é menor, logo tem uma capacidade produtiva maior.
- Obtém-se glicerina com maior grau de pureza.
- O éster metílico obtido é de altíssima pureza, límpido e claro, independente dos óleos bases.
- Apenas é gerada água como subproduto, que é reaproveitada.²⁷

II.2.2- Purificação do biodiesel, um problema Ambiental com uma resolução química

Um problema ambiental

Na produção do biodiesel formam-se diversos subprodutos que têm de ser retirados para cumprir as normas de qualidade tendo em perspectiva o bom funcionamento, performance e durabilidade do motor, como se pode observar na tabela 3. A estes subprodutos, como a glicerina, os monoglicéridos, os diglicéridos e os ácidos gordos livres (que também já existem no óleo ou gordura inicial) juntam-se os sais metálicos, a água e o metanol que normalmente é colocado estequiometricamente em excesso.

Tabela 3- Efeito das impurezas do biodiesel nos motores.²⁸

Impureza	Efeito
Ácidos gordos livres (FFA)	<ul style="list-style-type: none">- Corrosão- Baixa estabilidade à oxidação
Água	<ul style="list-style-type: none">- Hidrólise (Formação de ácidos gordos livres)- Corrosão- Crescimento bacteriológico (bloqueio de filtros)
Metanol	<ul style="list-style-type: none">- Baixos valores de densidade e viscosidade- Ponto de inflamação baixo (problemas no transporte, armazenamento e uso)- Corrosão de peças de Alumínio e Zinco
Glicéridos	<ul style="list-style-type: none">- Alta viscosidade- Depósitos nos injetores (resíduos de carbono)- Cristalização
Metais (sabão e catalisador)	<ul style="list-style-type: none">- Depósitos nos injetores (resíduos de carbono)- Bloqueio dos filtros (cinzas sulfatadas)- Derrames no motor
Glicerina	<ul style="list-style-type: none">- Problemas de vedações- Aumento das emissões de aldeídos e de acroleína

O biodiesel pode ser purificado de substâncias indesejáveis, com quantidades muito grandes de água, o que vai originar por consequência, grandes quantidades de águas residuais, além de se estar a adicionar mais uma impureza (água).

A inclusão de água adicional no processo oferece muitas desvantagens, incluindo a geração de uma água residual altamente poluente que precisa ser tratada antes da descarga no meio ambiente. Também existe perda significativa de rendimento, pois parte do biodiesel passa para a fase de águas residuais.²⁹

Este tipo de efluente tem valores muito superiores aos permitidos pela legislação. Portanto, é evidente que as águas residuais de biodiesel precisam ser tratadas antes de serem liberadas para o meio ambiente.³⁰

Utilização de resinas

O emprego de colunas de resina na lavagem do biodiesel permite a produção contínua deste sem a produção de efluentes, cumprindo a especificação da norma europeia EN14214, de qualidade do biodiesel. Não há consumo de água nem produção águas residuais, mas também como o biodiesel sai puro e seco evitam-se outros processos industriais, originando menos gastos em energia, em mão de obra e noutros produtos necessários.

Existem vários tipos de resinas no mercado, mas as resinas mais vulgares (ex *purolite*) retiram:

- por Absorção

Metanol

Água

Glicerina

- por Troca Iônica

Catalisador (KOH ou NaOH)

Outros sais inorgânicos

Sabões

A tabela 4 compara a capacidade de adsorção da *Purolite* nas várias formas iônicas em que a forma com H^+ é a mais eficiente.

Tabela 4- Capacidade de adsorção da *Purolite* nas várias formas iônicas.³¹

Capacidade de Adsorção da <i>Purolite</i> PD-206 mg/g resina seca (25°C)			
Forma iônica	Água	Metanol	Glicerina
H^+	1357	910	1530
Na^+	1040	556	620
Mg^{+2}	1024	527	467

O biodiesel é passado por uma coluna com a resina nas seguintes condições operacionais:

Espaço livre- >50% da coluna

Fluxo de Trabalho- 3 x volume de resina / hora

Temperatura- Ambiente

Capacidade Estimada- 1kg Purolite® PD206 trata 1500-2000 Kg biodiesel com 500 ppm de contaminantes

Grupo Funcional: $R-SO_3^-$

Forma iônica (pode variar): H^+

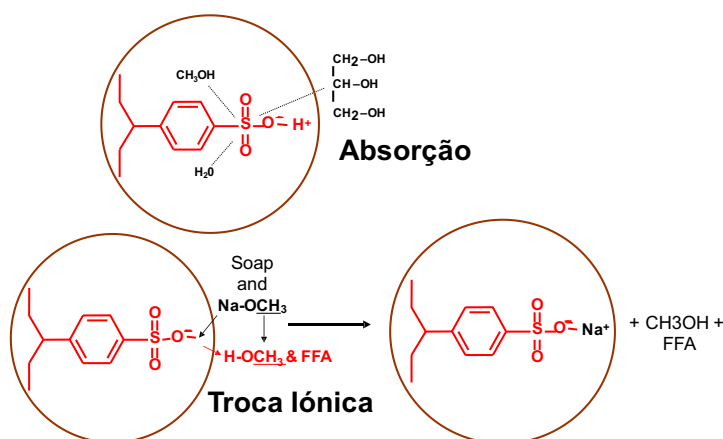


Figura 12- Descrição das funções da resina.³¹

A resina é descartada em aterro ou por incineração, mas já existem vários trabalhos que demonstram que a resina pode ser regenerada, o que torna o processo ambientalmente e economicamente mais favorável. Segundo a empresa que vende esta resina o custo do tratamento com a resina é de \$0.0037/litro enquanto que com água é de \$0.0210/litro. No entanto, também se devem considerar outros inconvenientes ambientais que também existem com a própria resina, que, se não for regenerada vai para aterro ou incineração. Se houver regeneração vai produzir também efluentes líquidos com as impurezas. Uma resina regenerada pode durar 5-7 anos. No entanto a resina regenerada não volta à forma H^+ , mas sim à forma de iões potássio ou sódio, exceto se a resina voltar à fábrica, o que só é possível em certas zonas dos Estados Unidos.³¹

II.3- Vantagens e desvantagens do biodiesel

De seguida apresentam-se as principais vantagens e desvantagens da utilização de biodiesel descritas na literatura.^{13, 16, 32, 33, 34}

Vantagens Sociais

1. Criação de novos empregos desde a produção à distribuição.
2. Evita o abandono de populações das regiões rurais ou do interior ao criar postos de trabalho.
3. Menor quantidade de famílias dependentes de subsídios estatais.

Vantagens económicas

1. Melhoria da economia da região, devido à criação de novos empregos desde a produção de oleaginosas, recolha de óleos, produção de biodiesel até à distribuição.
2. Geração de riqueza ao serem aproveitados campos que até aí estavam em pousio.
3. Utilização da infraestrutura existente de produção agrícola, de distribuição e de comercialização.
4. Redução da dependência externa em energia, com evidentes vantagens económicas e políticas.
5. Sob medidas económicas apropriadas, a produção de biodiesel pode representar uma absorção do crescimento dos terrenos agrícolas, como consequência do alargamento da União Europeia.
6. Redução do défice externo.
7. Revaloriza alguns resíduos agropecuários.
8. Nas espécies oleaginosas mais utilizadas as técnicas de cultivo são profundamente conhecidas pelos agricultores.
9. Permite o fortalecimento da agroindústria.
10. Geração de créditos de carbono por meio de projetos de desenvolvimento limpos.

Vantagens Técnicas

1. A técnica de produção é muito simples.

2. Testes efetuados na indústria automóvel europeia resultaram na manutenção das garantias para cada tipo de utilização:

- Misturado com gasóleo entre 2% a 30%;
- 100% Puro.

3. A utilização do biodiesel não requer alterações nos sistemas de injeção, evitando assim alterações dispendiosas na viatura

4. O biodiesel tem alto poder lubrificante. Aumenta o rendimento e a durabilidade do motor.

5. É um combustível oxigenado o que facilita a combustão, contribuindo para uma combustão mais limpa.

6. As propriedades físico-químicas são muito parecidas com as do gasóleo.

7. Tem um ponto de inflamação superior ao do diesel o que dá uma maior segurança no manuseamento e armazenamento.

8. A tecnologia atual permite aos veículos Diesel cumprir a norma EURO III, dispositivos de retenção de partículas - filtros regenerativos (com B100 poderão operar melhor pela ausência de enxofre e partículas).

9. O biodiesel tem um número de cetano elevado, o que melhora a combustão.

Vantagens ambientais

1. É uma energia renovável

2. Permite valorizar resíduos agropecuários, industriais e urbanos.

3. Permite poupar combustíveis fósseis para o futuro ou reservá-los para necessidades mais importantes e sem alternativa.

4. É biodegradável, a sua degradação é quatro vezes mais rápida que a do diesel.

5. Tem baixa toxicidade.

Extrato da ficha de segurança do biodiesel:

“Efeitos potenciais na saúde:

Inalação: Insignificante a não ser que seja aquecido, produzindo vapores, vapores ou materiais finamente divididos que podem irritar as mucosas e causar irritação, tonturas e náuseas. Remover para ar fresco.

Contacto com os olhos: Pode causar irritação. Irrigar os olhos com água por pelo menos 15 a 20 minutos. Procure um médico se os sintomas persistirem.

Contacto com a pele: O contacto prolongado ou repetido não é suscetível de causar irritação significativa na pele. O material pode estar a temperaturas elevadas: nesta situação são possíveis queimaduras.

Ingestão: Nenhum perigo é conhecido devido à ingestão accidental ou exposição.”

Agora comparemos com o extrato da ficha de segurança de diesel fóssil da empresa BP:

“O produto é classificado como perigoso de acordo com a Diretiva 1999/45/EC e suas emendas.

Perigos para a saúde humana- Possibilidade de efeitos cancerígenos. Nocivo por inalação. Nocivo: pode causar danos nos pulmões se ingerido. Irritante para a pele.

Perigos para o ambiente- Tóxico para os organismos aquáticos, podendo causar efeitos nefastos a longo prazo no ambiente aquático.

Inalação: Os sintomas adversos podem incluir os seguintes: náusea ou vômito; dor de cabeça; sonolência/fadiga; tontura/vertigem e desmaio

Ingestão: náusea ou vômito

Contacto com a pele: irritação ou vermelhidão

Contacto com os olhos: dor ou irritação, lacrimejar ou vermelhidão”³⁵

A diretiva 1999/45/EC diz respeito à classificação, embalagem e rotulagem das preparações perigosas.

6. Sob determinadas restrições nos métodos de produção, no tipo de sementes produzidas e nos locais de produção (não destruindo florestas que produzem muito CO₂), não contribui para o efeito de estufa, uma vez que a quantidade de CO₂ consumida pelo processo fotossintético durante o crescimento das plantas é maior que a libertada na combustão. A estes valores libertados na combustão temos ainda de somar as emissões de CO₂ com a produção agrícola das sementes e com o processo de produção do biodiesel.

No entanto se usarmos óleos alimentares usados (OUA) ou outra biomassa residual, o valor emitido de CO₂ na produção das sementes baixa, mas deixaria também de contar para o balanço final a absorção de CO₂ durante o crescimento, porque a cultura não tinha sido plantada para esse propósito.

Outra hipótese seria usar para o cultivo das plantas, terras abandonadas ou degradadas, que têm fraca produtividade florestal e agrícola (alimentar).³⁶

A *Energy Information Administration* (EIA) dos Estados Unidos estima que são libertados cerca de 22,38 quilos de CO₂ a partir da queima de um galão (3,8l) de combustível diesel. Por outro lado, na combustão de um galão biodiesel puro são libertados 20,77 quilos de CO₂.³⁷

Já a inglesa *Biofuel*, faz cálculo do CO₂ libertado na combustão tendo como base a equação química. Utiliza o éster de 19 carbonos, que corresponde a uma cadeia de ácido gordo de 18 carbonos (ácido oleico) que será, em princípio, o mais abundante. A equação para a combustão ideal do biodiesel seria então:

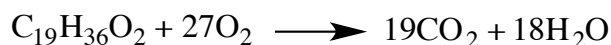


Figura 13- Equação da combustão “ideal” de biodiesel.

Depois de efetuados os cálculos, tendo em conta a estequiometria da reação, a combustão do biodiesel produz então cerca de 2,52 kg de dióxido de carbono por cada quilograma de combustível queimado. Este valor é favorável em relação ao valor do diesel de origem fóssil, que produz 3,17 quilogramas de dióxido de carbono por quilograma de combustível. Temos ainda de ter em conta que a conversão de energia, é de cerca de 38 MJ/kg para o biodiesel e cerca de 43 MJ/kg para o diesel. Assim, precisamos de cerca de 1,13 vezes mais biodiesel para obter a mesma quantidade de energia e, portanto, 1kg de biodiesel irá emitir cerca de 2,86 kg de dióxido de carbono, sendo ainda favorável em relação ao diesel.³⁸

Na figura seguinte podemos observar a quantidade total de CO₂ emitido na produção de bioetanol e biodiesel, assim como a emissão do mesmo gás nas várias fases da produção. Verifica-se que tanto o biodiesel como o bioetanol emite a mesma quantidade de CO₂ para produzir 1 megajoule (MJ) de energia, mas ao produzirmos a partir de óleos usados (biodiesel) ou de através de técnicas de hidrólise e sacarificação de toda a planta para produzir bioetanol de 2ª geração, já é emitida cerca de 4,5 vezes menos quantidade de CO₂.

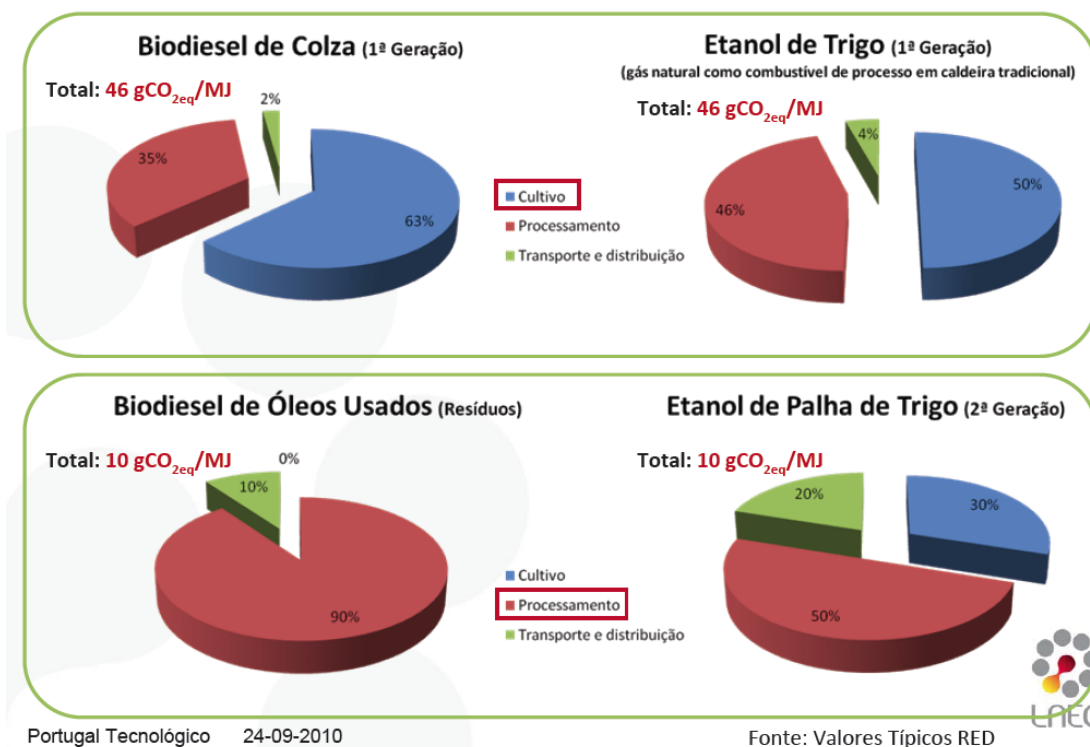
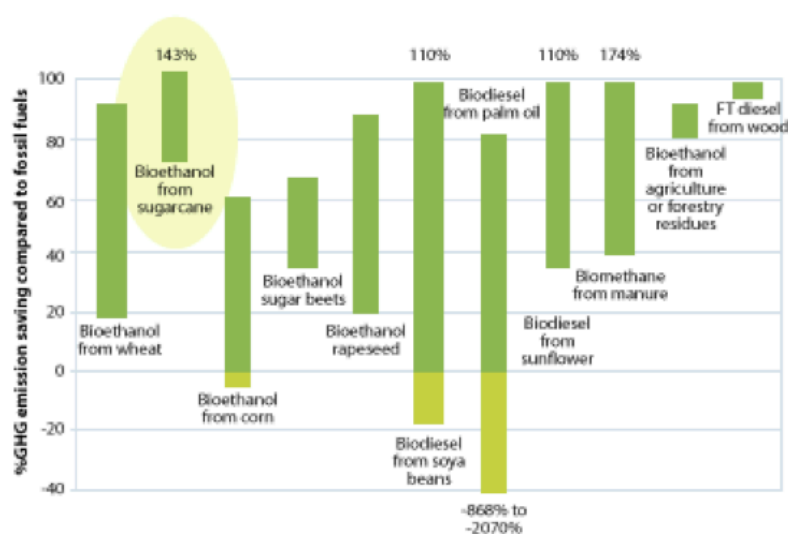


Figura 14- Quantidade total de CO₂ por MJoule, emitido na produção de bioetanol e biodiesel.³⁹

Como se pode verificar na figura 15, de um modo geral o biodiesel tem efeitos mais positivos que o diesel sobre os gases de efeito estufa (GEE), mas dependendo das técnicas de produção e os terrenos onde foi produzido, pode também ter efeitos mais negativos.

GREENHOUSE GAS SAVINGS OF BIOFUELS COMPARED TO FOSSIL FUELS



Source: UNEP 2009 based on data from Menichetti/Otto (2008) for bioethanol and biodiesel, IFEU (2007) for sugarcane ethanol, and Liska et al. (2009) for corn ethanol; FRA 2008 for biomethane, bioethanol from residues and FT diesel.

Figura 15– Ganhos e perdas em gases de efeito de estufa de biodiesel e bioetanol (proveniente de diversas matérias-primas e técnicas de fabrico) em relação a combustíveis fosseis.⁴⁰

7. Os derrames no mar, rios, albufeiras e vias rodoviárias são muito menos prejudiciais que os combustíveis tradicionais porque é biodegradável.
8. Diminui os problemas provocados pela descarga nas ETARs de óleos alimentares usados que impedem as trocas gasosas à superfície.
9. Aumenta a vigilância das florestas ao fixar as populações rurais.
10. Existe o ciclo completo do carbono.
11. Redução acentuada das emissões poluentes: reduz as emissões de partículas, monóxido de carbono, óxidos de enxofre e os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos; no entanto, as emissões de azoto são mais elevadas em comparação com diesel.
13. Não contém enxofre e aromáticos, o que reduz os poluentes libertados na combustão.

Mas também tem desvantagens:

- a. Em alguns países concorre com a indústria alimentar, gerando inflação ou falta dos alimentos.
- b. A produção intensiva e sem controlo, pode levar à destruição de muitas florestas, dos seus habitats e populações.
- c. Competição com terrenos agrícolas.
- d. A viscosidade do biodiesel é ligeiramente maior do que no diesel apresentando assim problemas em climas muito frios.
- e. O maior inconveniente tem a ver com o ponto de congelação ser superior ao do gasóleo, o que em países mais frios obriga à adição de anticongelantes ou mistura com biodiesel derivado de outros óleos (ex: colza, menos viscoso) para evitar o entupimento de tubagens.
- f. Problemas de armazenamento por degradação do combustível ao ser armazenado por um tempo mais prolongado.
- g. São requeridas pequenas alterações (vedantes e tubagens) quando utilizado 100% puro, a menos que especificamente garantido pelo construtor automóvel.

II.4- Situação atual do biodiesel

O interesse pelo biodiesel continua a aumentar em todo o mundo. Isto é motivado principalmente por:

- 1- preocupações com emissões de GEE e mudanças climáticas globais.
- 2- um desejo de fontes de energia renováveis / sustentáveis
- 3- interesse em desenvolver fornecimentos nacionais e mais seguros de combustível.⁴¹

A busca por recursos limpos que permitam garantir as necessidades energéticas futuras, constitui um dos maiores desafios da atualidade.

Tabela 5- Argumentos ambientais em alguns países da Europa para utilização de biocombustíveis.⁴²

Estado-Membro	Principal Argumento para a Utilização de Biocombustíveis
Áustria	Redução da importação de combustível fóssil Redução de importação de proteínas
Alemanha	Redução de GEE
Holanda	Redução de GEE
Polónia	Agricultura - valorização doméstica Autosuficiência energética
Portugal	Redução da importação de combustível fóssil Utilização de energia renovável
Espanha	Emprego e investimento
Reino Unido	Emprego e investimento

Mercado do biodiesel e metas de Incorporação

Nos EUA, que há muitos anos procuram a redução da sua dependência de importação de petróleo, os biocombustíveis surgem como uma alternativa importante. Apesar disso, o país nunca estabeleceu um percentual mínimo de incorporação nos combustíveis fósseis, embora em alguns Estados sejam obrigatórias percentagens de incorporação muito baixas. No entanto, estabelecem benefícios fiscais muito importantes à sua incorporação.

Na América do Sul, além do Brasil, a Argentina e a Colômbia estabeleceram percentagens de incorporação dos biocombustíveis nos combustíveis fósseis muito baixas, não sendo, por isso, o mercado interno o alvo dos biocombustíveis produzidos, mas sim a sua exportação.

Na Ásia, a Malásia e a Índia exigem 5% de incorporação de biocombustível no combustível mineral.

Em 2009, a *EU Energy and Climate Change Package* definiu uma meta percentual mínima de 10 para as energias renováveis no setor dos transportes que deverá ser atingida em todos os Estados-Membros da UE em 2020, tendo já muitos dos EM adotado submetas obrigatórias para atingir os 10% de energias renováveis em 2020 (submetas de 2015, tabela 6).⁴²

Tabela 6- Metas europeias de incorporação de biodiesel para 2015. ⁴²

País	Metas Obrigatórias de Incorporação para 2015
Reino Unido	4,75% Volume (biodiesel e bioetanol).
França	7% (biodiesel e bioetanol).
Espanha	4,1% Energia (4,1% biodiesel; 3,9% bioetanol).
Portugal	7,5% Energia (min. 2,5% energia bioetanol).
Holanda	5,5% Energia (3,5% biodiesel; bioetanol).
Alemanha	3,5% Redução de emissão GEE.
Itália	5,0% Biocombustíveis.
Finlândia	8,0%.
Dinamarca	5,75%.
Grécia	5,75%.
Hungria	4,9% Energia (4,9% biodiesel; 4,9% bioetanol).
Irlanda	6,383% Volume.
Eslováquia	5,5% Energia (6,8% biodiesel; 4,5% bioetanol).
Polónia	7,1% Energia.
Croácia	3,88% Energia.
República Checa	5,71% Energia.
Bulgária	6% biodiesel; 7% bioetanol.
Áustria	5,75% Energia (6,3% biodiesel; 3,4% bioetanol).

Em relação à origem do biodiesel, a Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis, publica no seu site uma tabela (7) em que a matéria-prima para produzir o biodiesel varia conforme a disponibilidade em cada país, mas distribui-se maioritariamente entre a soja, a palma e a colza. Podemos ainda destacar o peso que os óleos alimentares usados já têm na Europa e em certa medida nos EUA. A quantidade de biodiesel produzida a partir de gordura animal é bastante significativa na Europa ao contrário do que se verifica nos outros países descritos na tabela 7.⁴²

Tabela 7- Origem das matérias-primas usadas na União Europeia para produção de biodiesel em 2012.^{42, 43}

País	Matérias-Primas						
	Óleo de Colza	Óleo de Soja	Óleo de Palma	Óleo de Girassol	Gordura	Óleos Vegetais Usados	Outros
EU	5.095	386		133	477	932	99
Indonésia	1	-	1.367			24	
Argentina	11	1.345				1	
Austrália	364					1	
Canadá	261	32				1	
Malásia	2	2	207			5	
Ucrânia	132	15					
EUA	33	57			3	32	2
Rússia	105	21				1	
Brasil		112				2	
África do Sul		66				1	
Outros	127	90	9			55	18
Total	6.129	2.172	1.583	133	481	1.056	119

Origem das matérias-primas utilizadas na EU para a produção de biodiesel (Kton) em 2012

A produção de biodiesel na Europa apenas baixou em 2011 (figura 16), mas com a produção de biodiesel de novas gerações voltou a recuperar. Esta diminuição também pode ser explicada com a crise europeia que ocorreu nessa altura.

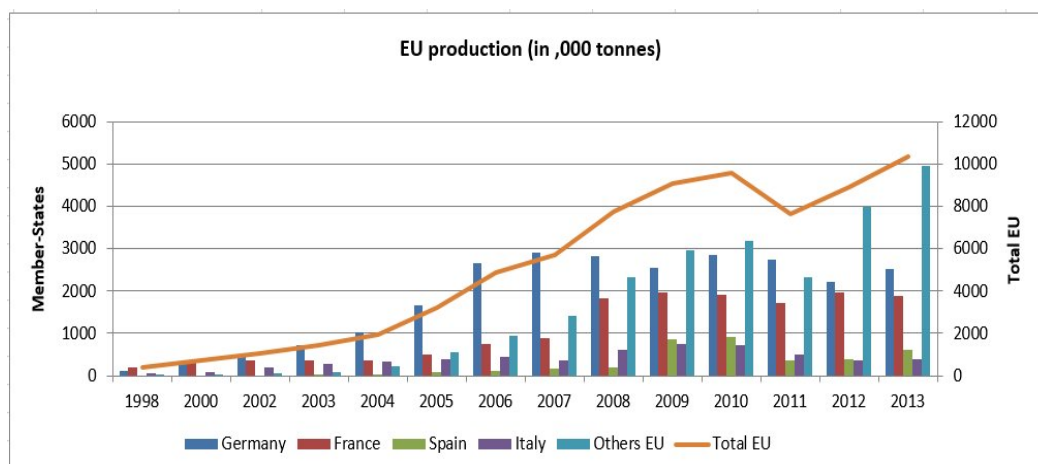


Figura 16- Produção de biodiesel na Europa.⁴⁴

A tendência para a chamada *dieselização* do mercado europeu de produtos refinados iniciou-se há cerca de 17 anos com incentivos fiscais que beneficiaram este produto, tendo resultado num aumento da procura de diesel à custa da gasolina. Estima-se que no curto prazo a procura de diesel atinja 3 vezes a de gasolina.

Na figura 17 podemos observar que a procura de diesel em Portugal foi em 2015 de 78% em relação à gasolina. Em todos os países da europa com exceção da Grécia e Chipre (em que é igual) a procura de diesel é superior à de gasolina.

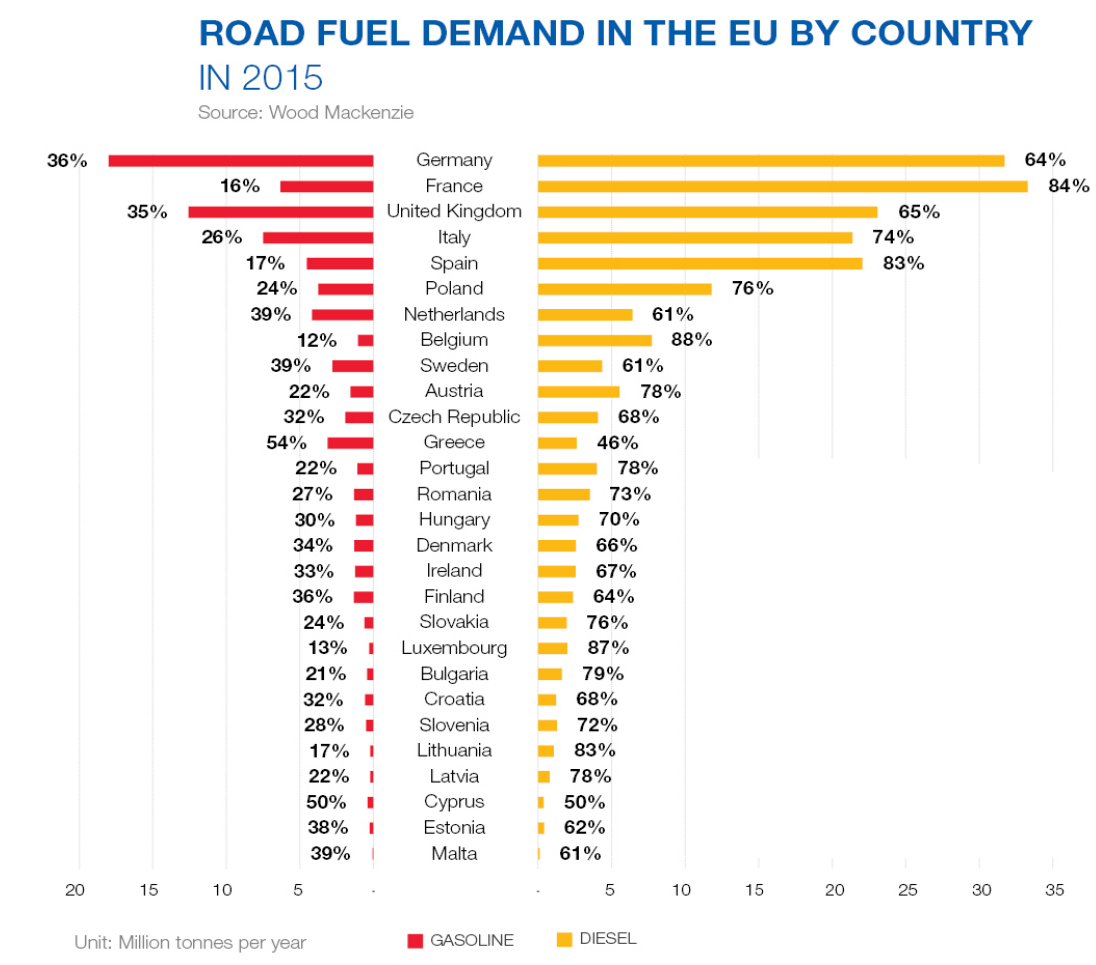


Figura 17- Procura de diesel e gasolina na Europa.⁴⁵

Na Europa a procura de gasolina diminuiu desde o ano 2000, em consequência da contínua dieselização da frota de passageiros, como pode ser observado na figura seguinte.

ROAD FUEL DEMAND IN THE EU

Source: Wood Mackenzie

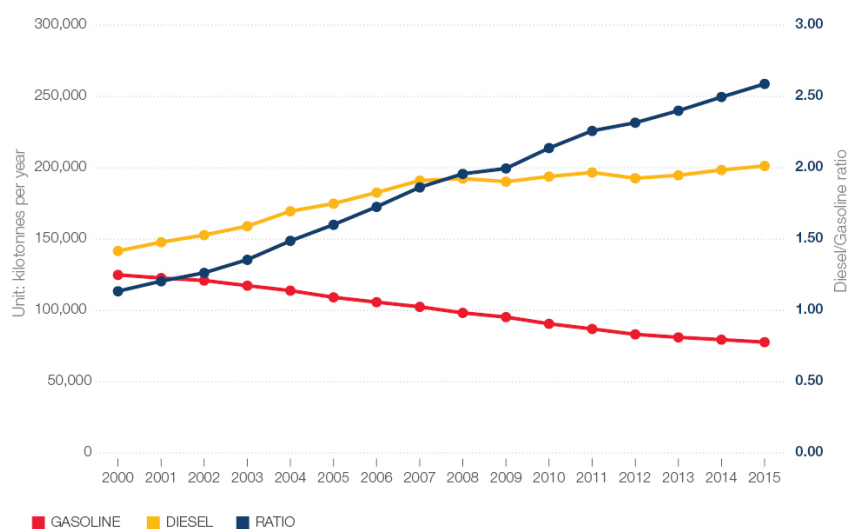


Figura 18- Evolução da procura de combustíveis para transportes na UE.⁴⁵

Dentro dos biocombustíveis, o biodiesel é o que tem o maior volume de consumo em relação ao etanol, como se pode verificar na figura 19.

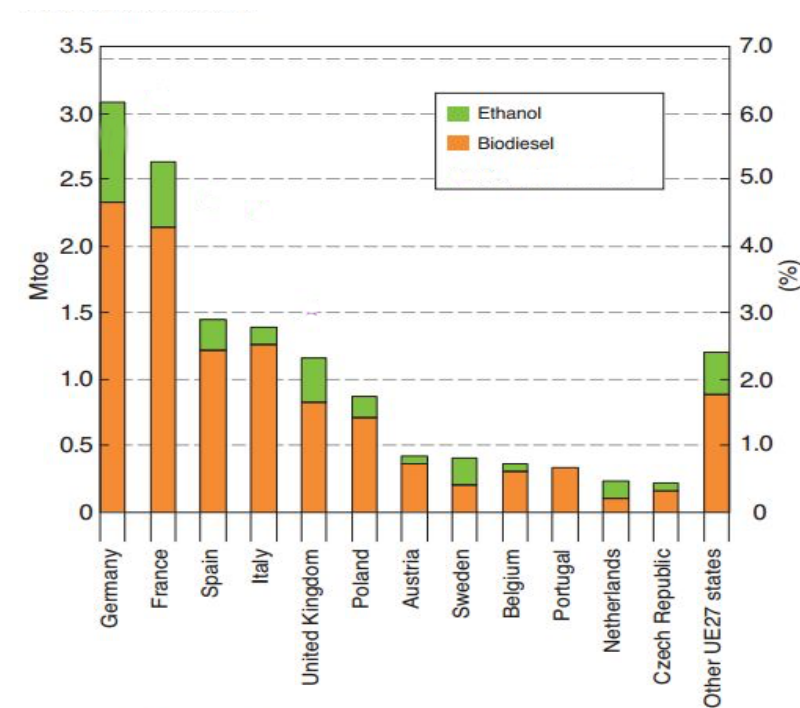


Figura 19- Repartição do consumo de biodiesel e etanol na UE em 2010.⁴⁶
MTOE: Milhões de Toneladas de Equivalente de Petróleo

Impulsionado pelos impostos especiais sobre o consumo de gásóleo, a passagem da gasolina para o diesel nas últimas duas décadas levou a uma maior procura de gásóleo como combustível rodoviário na grande maioria dos Estados-Membros da UE. Em alguns países, como a França e a Espanha, o desequilíbrio é muito mais pronunciado em resultado de políticas fiscais muito favoráveis para o gásóleo. Por outro lado, não é alheia a grande evolução tecnológica que os motores diesel tiveram nos últimos anos assim como o decréscimo dos consumos.⁴⁷

O crescimento contínuo do transporte de camiões na UE, impulsionado pelo mercado interno e pelo comércio externo, contribui também para estimular ainda mais o consumo de gásóleo.

Os principais fluxos comerciais para a UE são fruto da procura de gásóleo na Europa. Como consequência, o excesso de produção de gasolina deve ser exportado. Mesmo assim, para satisfazer o consumo europeu na procura por diesel e combustível a jato, a Europa tornou-se fortemente dependente de outros países, especialmente da Rússia, do Oriente Médio e dos EUA como se pode observar na figura 20.

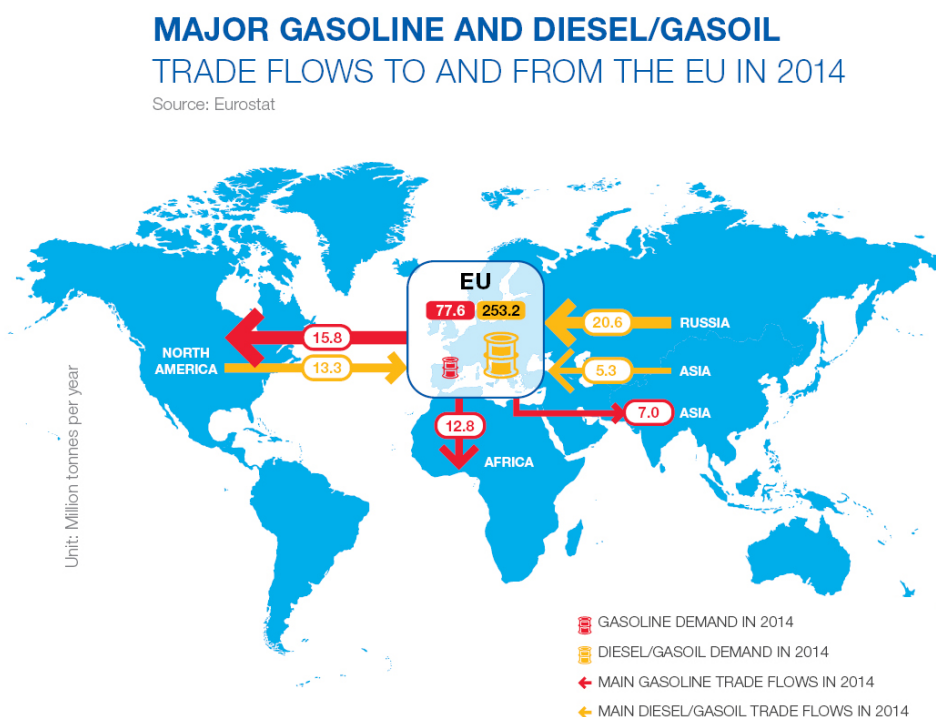


Figura 20- Fluxos de combustíveis de e para a Europa.⁴⁵

A América do Norte era o mercado tradicional para a exportação de excedentes de gasolina, a recente revolução da tecnologia de extração de xisto e a energia barata permitiram que os refinadores dos EUA aumentassem seus fornecimentos para o mercado interno e competirem em outros mercados de exportação com refinarias da UE. Assim, muitas das refinarias europeias foram convertidas para a produção de diesel tradicional, como aconteceu em Sines e Matosinhos e também na produção de biodiesel de 2ª geração (através da hidrogenação de óleos vegetais com posterior isomerização como veremos mais adiante).

O mercado Ibérico não foge à regra europeia e a procura de diesel irá continuar a crescer com procura 5 vezes superior à da gasolina. Excedentes de produção de gasolina continuarão a existir no médio-longo prazo (ver tabela 8).⁴⁸

Tabela 8- Evolução do mercado Ibérico de combustíveis.⁴⁸

	2009	2010	2015	2020	CAGR 2010-20 (%)
<i>Procura Combustíveis Portugal (Mton)*</i>	7,2	7,4	8	8,6	1,5
gasolina	1,4	1,4	1,3	1,3	-0,6
diesel	4,9	5,1	5,5	5,8	0,7
<i>Procura Combustíveis Espanha (Mton)*</i>	34,7	42,2	43,7	43,2	0,2
gasolina	6	6,1	5,5	5,2	-1,6
diesel	23,6	29,6	30,8	30,1	0,2

Limitações técnicas assumidas pelos construtores automóveis europeus (ACEA), limitam a percentagem de biodiesel (FAME) em 7% v/v (ver página 43), criando mercado potencial para biodiesel de 2ª ou 3ª geração como é exemplo o HVO, BTL ou outros.

FAME – Esteres Metílicos de ácidos gordos (biodiesel de 1ª geração)

HVO - Óleo Vegetal Hidrogenado (biodiesel de 2ª geração)

BTL - Diesel a partir da biomassa (biodiesel de 3ª geração)

Em Portugal a situação não é muito diferente do resto da Europa e com o aumento do consumo de diesel prevê-se uma procura maior de biodiesel. Como se pode verificar na figura 21, esta procura deverá situar-se acima até da capacidade instalada tendo em conta o previsto incremento na percentagem para 10% em 2020.

O biodiesel de 1ª geração (FAME) está limitado pela norma europeia EN590 até 7% (v/v). Então como cumprir a meta dos 10%?

Como já foi referido antes, percentagens superiores de FAME no gasóleo (EN 590) não são recomendados pelos vários construtores europeus de veículos automóveis (ACEA). O biodiesel FAME regista consumo superior para misturas com incorporação maior que 10%, dado o seu menor poder calorífico. Testes realizados pela GALP e um operador de transportes públicos português, demonstram que usando B15 (15% de biodiesel) se regista um aumento de 2 a 3% no consumo específico versus diesel com FAME dentro dos limites 7% (figura 21).⁴⁸

Esta limitação pode ser superada recorrendo à produção de biodiesel de 2ª geração (hidrogenação de óleos vegetais) ou muito brevemente da 3ª geração. Assim o biodiesel de 2ª geração é a solução imediata para ir além dos 7% (v/v). Permite atingir a meta dos 10% de energia (previstos na diretiva RED para 2020, página 46) com incorporação de mais de 10% v/v no diesel. É um combustível de superior qualidade, equivalente ao gasóleo mineral sem prejudicar o consumidor final e é compatível com qualquer veículo convencional diesel. É um produto biodegradável com reduções de gases com efeito de estufa (GEE) 30% superiores às do biodiesel FAME.⁴⁸

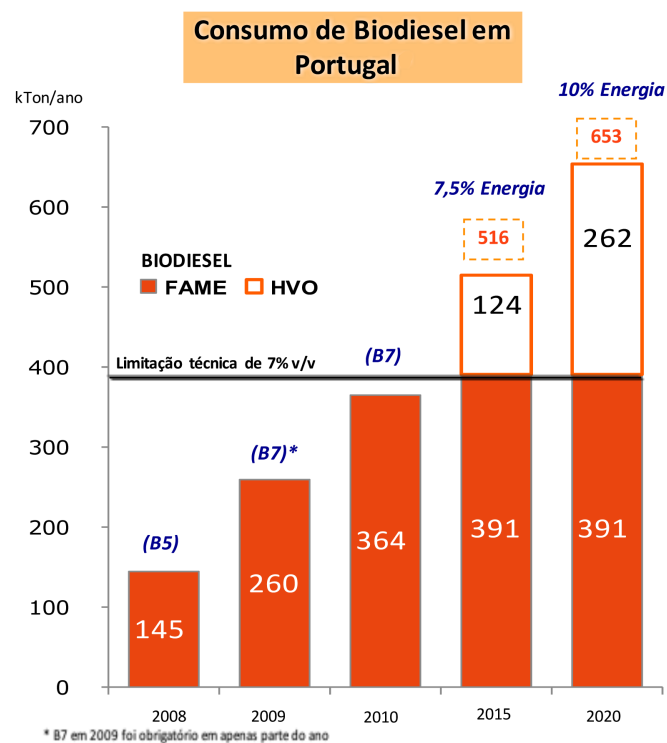


Figura 21- Evolução do consumo de biodiesel em Portugal. *B7 em 2009 foi obrigatório em apenas parte do ano.⁴⁹

Como se pode observar na tabela seguinte, a maior parte do biodiesel produzido em Portugal em 2007 resulta de importação de sementes com posterior extração em Portugal. Apenas 3% resulta de sementes cultivadas no país, sendo o girassol a principal produção.

Tabela 9- Origem do biodiesel produzido em Portugal em 2007.³⁹

Matérias Primas 1ª Geração (2007)	ENDÓGENO (ton) Extracção nacional	IMPORTAÇÕES (ton) Extracção nacional	IMPORTAÇÕES (ton) Óleo importado	Total (ton)
SOJA	—	117.888	—	117.888
COLZA	66	32.563	6.859	39.488
PALMA	—	—	19.795	19.795
GIRASSOL	5.833	—	—	5.833
TOTAL	5.899	150.541	26.654	183.004

Mas 82% óleos vegetais foram extraídos em Portugal

Só 3% óleos vegetais foram de produção doméstica !

II.5- Biodiesel: Soluções para o aumento da procura?

O biodiesel é, nos dias de hoje mais que uma simples alternativa, uma realidade que não se pode ignorar. Mas existem questões a levantar:

- **Como aumentar a produção de modo sustentável?**
- **Ao ser renovável, significa que é inesgotável e sem consequências para o meio ambiente?**

Que alternativas temos para responder de um modo sustentável a este aumento da procura de biodiesel:

1. Simples aumento da produção?

2. Aumento sustentado e controlado da produção?

3. Biodiesel de 2ª ou 3ª geração?

4. Produção de biodiesel com microalgas

Nos subcapítulos seguintes vão ser analisados estes pontos.

II.5.1- Simples aumento da produção

Esta situação pode provocar diversos problemas:

a) Escassez de alimentos e aumento de preços

Acontece em certos países devido à concorrência com a indústria alimentar.

O preço do óleo para exportação de biodiesel é, em muitos países, superior ao preço de venda para a alimentação local.

Vejamos o seguinte exemplo: racionamentos, Índia 2008- Não é por pobreza que no caso do óleo da figura 22, foi comprado em pequena quantidade, mas sim por escassez de produto devido à venda para exportação e produção de biodiesel.



Figura 22- Uma mercadoria preciosa. Em Mumbai, Rajkanya Kawle segura óleo para o jantar da família. Os 250 mililitros de óleo custaram 16 rupias, cerca de 41 centavos.⁵⁰

Diretiva da Promoção das Energias Renováveis (RED - 2009/28/EC)^{51,52}

- Define critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis incorporados na EU e a criação de um mecanismo para a sua certificação
- Define uma meta obrigatória e transversal para todos os Estados Membros (EM) de 10% de energia renovável nos transportes até 2020, maioritariamente com biocombustíveis.
- Em 2012, foram propostas diferentes matérias (anexo IX da diretiva) para bonificação (2x ou 4x contagem) para as metas de energias renováveis do setor de transportes e/ou contagem para as submetas de biocombustíveis avançados produzidos por novas tecnologias definidas para 2020.
- Define critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis incorporados na EU e a criação de um mecanismo para a sua certificação.
- Existem critérios de cumprimento obrigatório de elegibilidade para o apoio financeiro ao consumo/produção de biocombustíveis.
- Os biocombustíveis produzidos a partir de materiais lenhocelulósicos, celulósicos não alimentares, resíduos e detritos e algas contarão a dobrar para a meta de 10% prevista na RED.
- Obriga à transposição para lei em cada EM até o fim de 2010
- Os solos usados no cultivo de matérias-primas não podem ser:
 - ricos em biodiversidade;

- com elevado teor de carbono;
- terrenos com estatuto de zonas húmidas.
- As matérias-primas devem ser obtidas de acordo com os requisitos e normas de boas práticas agrícolas.
- Disponibilidade de géneros alimentícios a um preço acessível.

As figuras seguintes mostram, com a utilização de diversas matérias-primas e diferentes tecnologias, as reduções de Gases de Efeito de Estufa (GEE) de acordo com a diretiva RED. Os valores mostram reduções muito pequenas para o óleo de palma com tecnologia de 1ª geração e valores muito favoráveis para produção de biodiesel a partir do processo de *Fischer-Tropsch*. De salientar que segundo a diretiva RED, 35% foi a redução mínima obrigatória a partir de 2013 e 50%, a redução mínima obrigatória a partir de 2017.

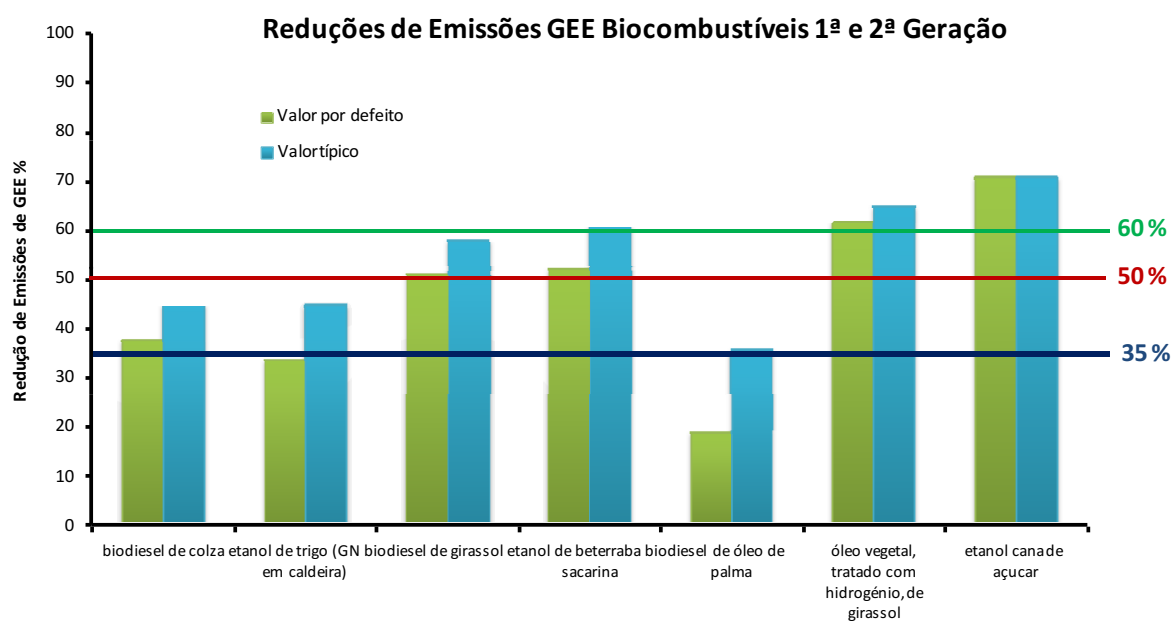


Figura 23- Valores RED para as Emissões de GEE (1ª e 2ª Geração).⁵¹

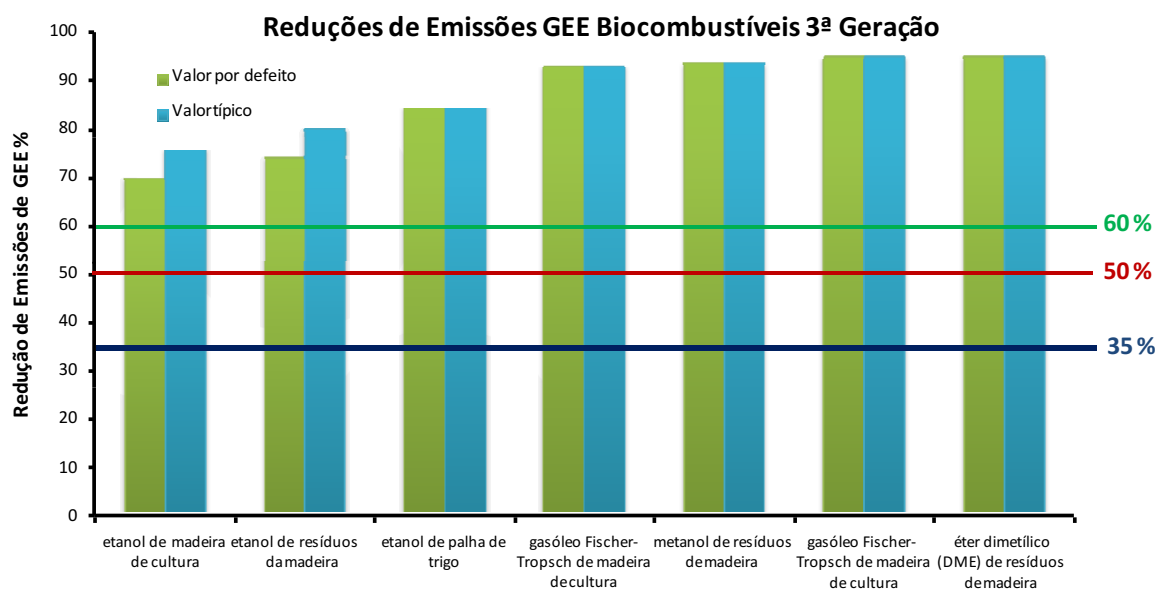


Figura 24- Valores RED para as Emissões de GEE (3ª Geração).⁵¹

O nº2 do artigo 23 da Diretiva 2009/28/CE, de 23 de abril de 2009 (Diretiva RED) relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, refere que:

"A Comissão deve estar particularmente atenta... ao impacto que a produção de biocombustíveis poderá ter sobre os preços dos géneros alimentícios..."

A escassez de alimentos e aumento de preços tem sido provocada, em muitos países, mais pela especulação do que pela produção de biocombustíveis. Por exemplo na figura seguinte podemos observar que o incremento dos preços dos óleos alimentares é real embora os preços dos alimentos no geral também têm subido. No entanto no gráfico do meio verifica-se que os óleos para a produção de biocombustíveis têm um peso baixo no consumo total de óleos alimentares (cerca de 7% em 2007), o que implica uma menor influência no preço final destes óleos.

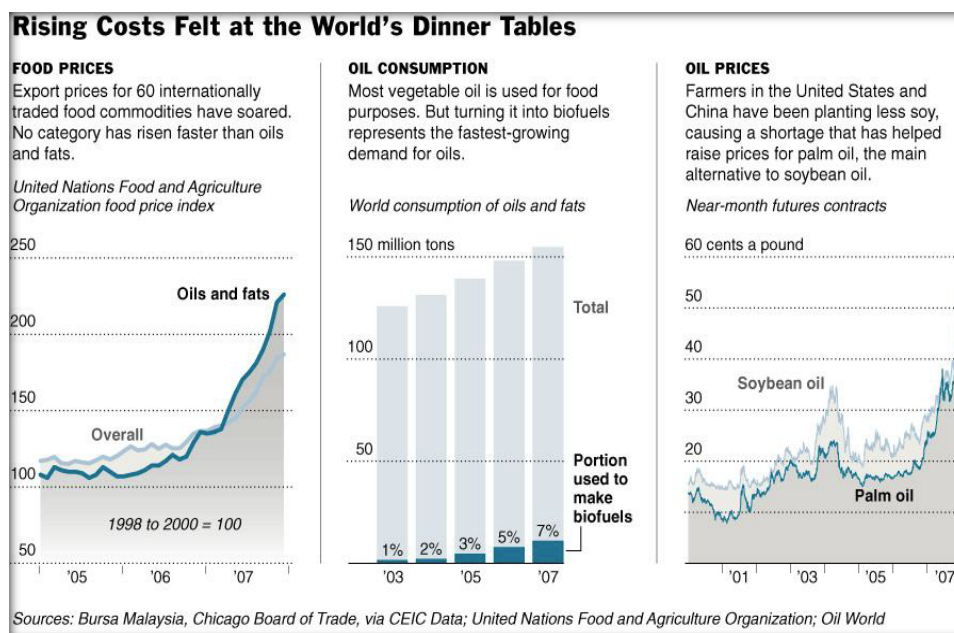


Figura 25- Custos de alimentação e de óleos alimentares.³⁹

Por exemplo as sementes que constam na figura seguinte não são usadas para produção de biodiesel, no entanto os preços também subiram no mesmo período, ou seja, existem outros fatores muito influentes no preço.

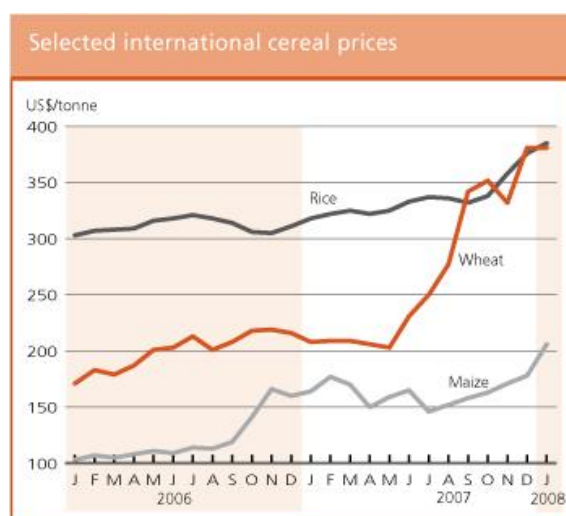


Figura 26- Custos de diversos cereais.⁵³

b) Desflorestação

A desflorestação é provocada pela necessidade de aumento de terrenos para a produção agrícola de oleaginosas. Podemos destacar alguns problemas relacionados com a desflorestação:

- Aumenta erosão dos solos

- Esgota os nutrientes
- Diminui a biodiversidade
- Provoca alterações climáticas

Cultivo de óleo de palma na Indonésia

O óleo de palma é agora o óleo comestível mais amplamente produzido, e é encontrado numa enorme variedade de produtos domésticos comuns, dos alimentos aos produtos cosméticos.

Na Indonésia o aumento de terrenos para cultivo de óleo de palma tem sido exponencial:

- 600.000 hectares em 1985
- mais de 6 milhões de hectares no início de 2007
- atingiu os 10 milhões de hectares em 2010

Com este crescimento acelerado a Indonésia vai destronar a Malásia como o maior produtor mundial de óleo de palma.

Na figura 27, podemos observar uma foto aérea em que uma parte é floresta e outra é constituída por palmeiras.



Figura 27- Uma floresta na ilha malaia de Bornéu foi destruída para dar lugar a esta plantação de palmeiras.⁵⁴

As políticas que favorecem a produção de biocombustíveis podem encorajar os agricultores a retirar mais terras de cultivo das florestas tropicais, libertando assim grandes quantidades de carbono para a atmosfera (figura 28).



Figura 28- Desflorestação para uma plantação palmeiras em Riau, Sumatra, em 2014.⁵⁵

O desmatamento para plantações de palma de óleo está diretamente a destruir o habitat essencial de espécies ameaçadas de extinção como os Orangotangos (figura 29), os Leopardos do Bornéu e o Rinoceronte de Sumatra.

Um Relatório Programa Ambiental da ONU (UNEP) de 2007, já afirmava que as florestas naturais de Sumatra e Bornéu estão sendo desmatadas tão rapidamente, que, cerca de 98% pode ser destruída antes de 2022.

A taxa de perda, que se acelerou nos últimos anos, supera um relatório da UNEP divulgado anteriormente em 2002, na cimeira Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável (CMDs). Os especialistas estimam que a maior parte do habitat dos orangotangos, estará perdido por volta de 2032.¹³



Figura 29- O último refúgio do orangotango.⁵⁶

Estas plantações têm um forte aliado: a **indústria madeireira ilegal e legal** que já proliferava em toda a região, agora com mais “incentivos” (figura 30).



Figura 30- A floresta é cortada retirando as madeiras mais importantes e tudo o resto é queimado, libertando ainda mais quantidade de CO₂ para a atmosfera.⁵⁷

Não foram só os animais que perderam o habitat, aldeias inteiras de habitantes locais, que dependem da floresta para seu dia a dia de sobrevivência, têm sido deslocados contra a sua vontade para outros locais, indo muitas vezes parar às cidades onde maior parte deles se sentem completamente deslocados e perdidos e onde tentam uma vida nova sem sucesso.

Nesta “conquista” de terrenos, grande parte da floresta é eliminada através de incêndios; libertando grandes quantidades de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, contribuindo para as alterações climáticas globais.⁵⁷

Para agravar o problema, as florestas tropicais são também por outro lado, os pulmões do mundo, absorvendo CO₂ e libertando oxigênio.

As turfeiras (figura 31), onde se encontra grande parte da floresta são sumidouros de carbono. Como secam devido ao desmatamento, não só perdem a capacidade de absorver o carbono da atmosfera, como ainda libertam enormes quantidades de CO₂.



Figura 31- Vista aérea de turfeiras que estão sendo drenadas e limpas na ilha de Bornéu.⁵⁸

REDD (Redução de Emissões por Desmatamento e Degradação Florestal) é um programa das Nações Unidas, que premeia as nações pela conservação das suas florestas e reflorestamento de áreas degradadas. Deve combater o desmatamento, que é responsável por 20% das emissões mundiais de gases do efeito estufa. Deter o desmatamento nas nações com florestas tropicais como a Indonésia e o Brasil é considerado crucial para travar o aquecimento global (figura 32).

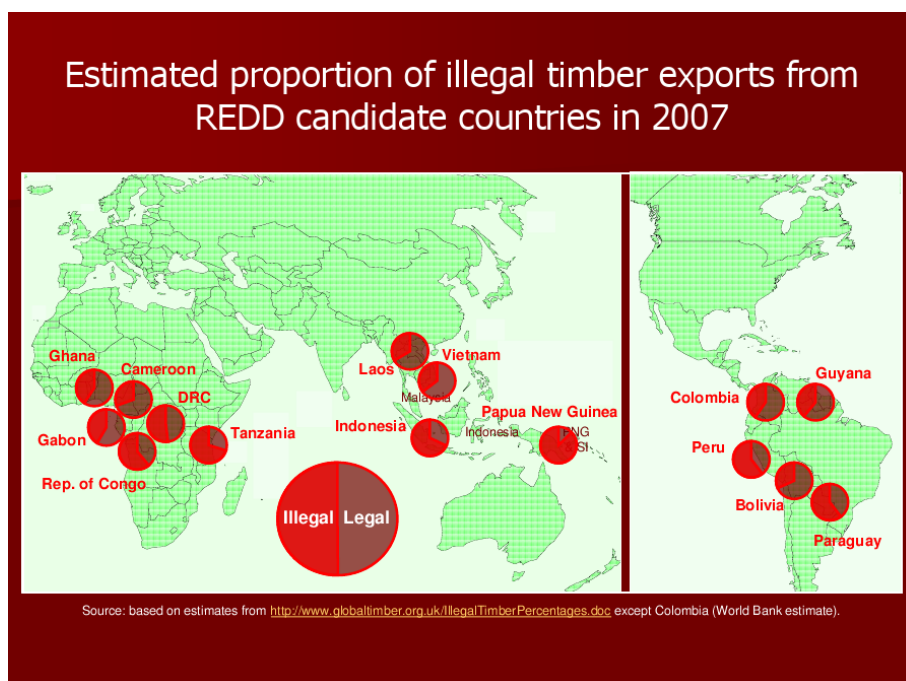


Figura 32- Proporção de desmatamento ilegal em Nações com o programa de redução de emissões de CO₂ – REDD. 2007.⁵⁹

c) Saturação dos solos e diminuição da biodiversidade

Devido à monocultura da palmeira e à agricultura intensiva, existe um consumo de nutrientes repetitivo, esgotando o solo nos nutrientes que a planta em causa utiliza. Por outro lado, devido à pouca diversidade de alimentos a presença de grande parte da fauna, desde insetos a animais de maior porte fica muito condicionada (figura 33).



Figura 33- O aumento da procura de óleo de palma está alimentando a destruição acelerada do habitat da floresta tropical de orangotangos, empurrando estes macacos, já em perigo, ainda mais perto da extinção a uma taxa cada vez mais rápida.⁶⁰

De acordo com a Greenpeace Internacional, a Indonésia planeia classificar grandes áreas de florestas naturais que ainda restam, como terras "degradadas":

- para replantá-las com palmeiras e plantas para biocombustíveis;
- e receber ainda cerca de 1 bilhão de dólares de ajudas internacionais de preservação do clima.

De acordo com documentos dos departamentos de agricultura, silvicultura e de energia em Jacarta, as áreas de terrenos destinados à expansão das plantações industriais nos próximos 20 anos (figura 34), incluem 37 milhões de hectares de floresta natural existente - 50% do habitat natural do país do orangotango e 80% de sua riqueza em carbono.^{61, 62}



Figura 34- Plantações de palmeiras para óleo de palma na Indonésia.⁶³

Alternativas sustentáveis:

II.5.2- Aumento sustentado e controlado da produção

Este aumento deve ser feito em zonas que não destruam a floresta e a biodiversidade e que não alterem o habitat.

A Agência Brasileira de Pesquisa Agrícola, identificou cerca de 30 milhões de hectares de terras apropriadas para o cultivo de palmeiras na Amazônia sem destruir a floresta e 2,8 milhões de hectares fora da região. Uma área que torna pequenos os 13 milhões de hectares de óleo palma, cultivados atualmente em todo o mundo.

O programa, proíbe especificamente a expansão à custa de florestas nativas.

Não nos podemos esquecer que a palmeira é a planta com maior produtividade de óleo/ha, sendo um importante contributo para o aumento da produção de biodiesel.⁶⁴

A palmeira apresenta um eficiente balanço energético na produção do biocombustível (figura 35), o valor energético do biodiesel de palma é oito vezes maior que a energia investida no processo de produção.

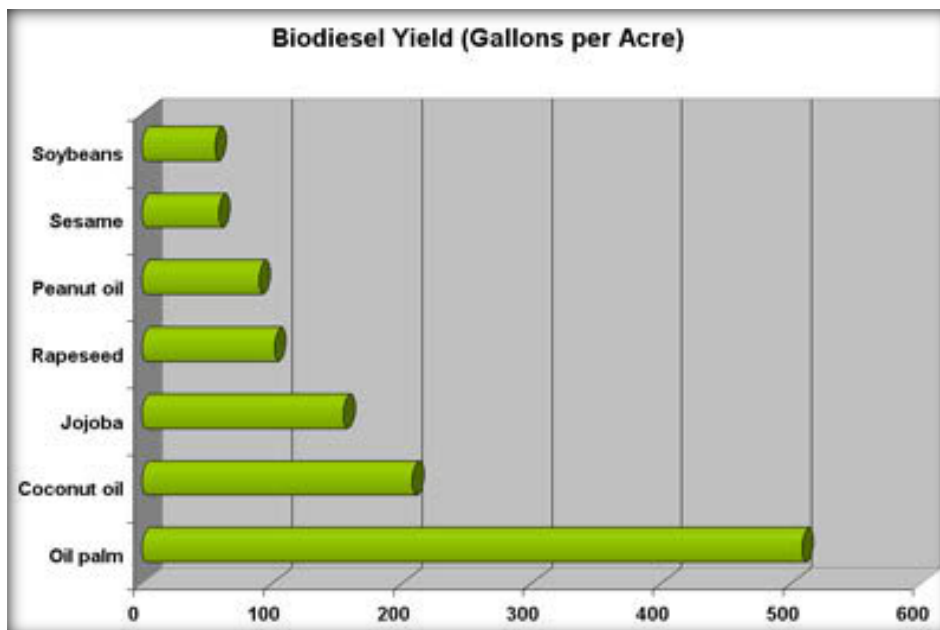


Figura 35- Rendimento em biodiesel por área de diversas plantas.⁶⁵

A cultura de palma (figura 36), é a mais eficiente também no consumo de água. Para produzir uma tonelada de biodiesel de palma, gasta-se quatro vezes menos água, que para a mesma quantidade de biodiesel de soja.



Figura 36- Palma para produção do óleo de palma.⁶⁶

É muito importante que se usem plantas adaptadas ao local, para que se gaste menos água e estejam mais adaptadas às pragas, para evitar o uso de pesticidas. Assim o resultado económico, social e ambiental final será mais favorável.

A Petrobras, empresa petrolífera do Brasil, investiu 315 milhões de dólares na produção de óleo de palma no estado do Pará. Dos 60 mil hectares de área plantada, serão destinados seis mil à agricultura familiar e mais seis mil à parceria empresarial (médios e grandes produtores), gerando 7500 empregos diretos.

A colheita começou em 2014 com produção de cerca de 335 mil toneladas/ano de óleo de palma. Além da produção local, o projeto pretende produzir 270 mil toneladas de biodiesel por ano em Portugal.⁶⁷

De um modo geral estão a ser feitos grandes investimentos no óleo de palma no Extremo Oriente, Ásia e América do Sul. Na Europa planta-se mais a colza, nos Estados Unidos a soja e em África e na Índia a *jatropha curcas*.

II.5.3- Biodiesel de 2ª e 3ª geração

Muitos dos problemas relacionados com a primeira geração de biocombustíveis, podem ser resolvidos através da produção de biocombustíveis fabricados a partir de resíduos agrícolas, florestais e de matérias-primas de culturas não alimentares.

Resíduos agrícolas e florestais constituem uma fonte renovável disponível de biomassa e podem ser o fornecedor de matéria-prima barata destes biocombustíveis sem necessidade de cultivo da terra adicional.

As Limitações técnicas assumidas pelos construtores automóveis europeus, limitam a percentagem de biodiesel (FAME) em 7% v/v, criando mercado potencial para o Biodiesel de 2ª geração em que não existem as restrições da diretiva RED, como é exemplo o HVO (*Hydrotreated Vegetable Oils*), NexBTL ou outros.

O biodiesel de 2ª Geração permite melhorar as especificações atuais do gasóleo, garantindo o cumprimento da meta de 10% em energia renovável nos transportes sem qualquer incompatibilidade nos veículos ou logística atual.

O biodiesel de 3ª Geração permite aproveitar a totalidade do resíduo da biomassa, uma vez que esta é sujeita em primeiro lugar a um processo de gasificação com posterior síntese do biocombustível. As tecnologias e vantagens das 3 gerações de biodiesel estão resumidas na tabela 10.⁶⁸

Tabela 10- Diferentes tecnologias para produção de biocombustíveis.⁶⁸

Large scale production	Process	Product	Feedstocks: Volume availability and price	Product quality	Production plant investments
≈ 1995 ...	Esterification	Biodiesel Ester FAME	-	-	+
2007 ...	Hydrotreating	Renewable diesel C_nH_{2n+2} HVO	+	+++	-
≈ 2015 ...	Gasification + Fischer-Tropsch	Renewable diesel C_nH_{2n+2} FT-BTL	+++	+++	---

C_nH_{2n+2} is a general formula for paraffinic hydrocarbons. + sign indicates benefit, - sign indicates disadvantage

O diesel BTL, de 3ª geração é o combustível de eleição para a próxima geração de motores porque é "projetável" (as características podem ser modificadas de acordo com as necessidades).

O diesel BTL tem o maior potencial de todos os biocombustíveis porque, pode ser produzido a partir de uma ampla gama de matérias-primas.

A vantagem da via BTL reside na capacidade de utilizar praticamente qualquer tipo de biomassa, incluindo resíduos, com pouco tratamento prévio, à exceção do controlo da humidade. Isto porque a matéria-prima é gaseificada na primeira fase do processo.⁶⁹

Com o biodiesel de 3ª geração (2ª para certos autores) é aproveitada toda a planta e todos os resíduos de processamento como se pode observar na figura seguinte.

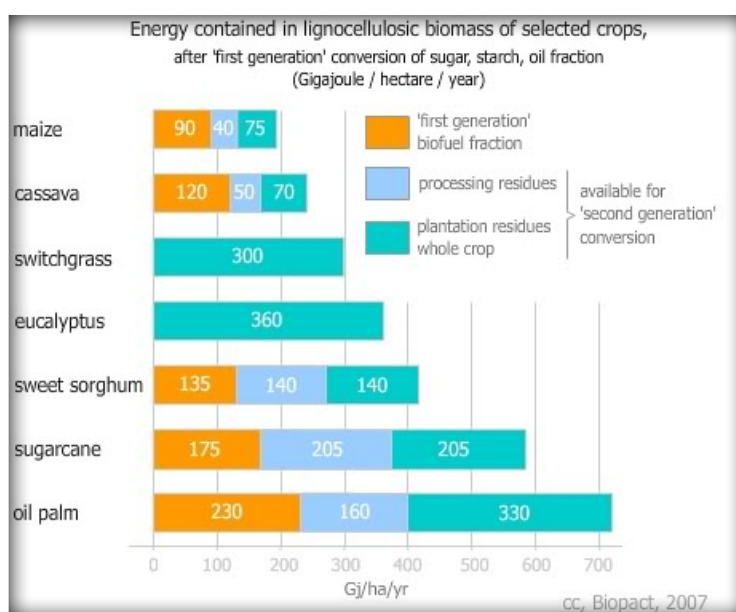


Figura 37- Energia contida na biomassa de certas culturas.⁶⁵

Em relação ao biodiesel ser de 1ª, 2ª ou 3ª geração existem várias percepções consoante os autores, alguns defendem que esta divisão deve ser baseada nas matérias-primas, por exemplo dividem em:

1ª geração- produzido a partir de óleos utilizados na indústria alimentar, exemplo: girassol, colza, soja, palma, etc.

2ª geração- produzido a partir de óleos ou outras matérias-primas vegetais ou animais, não utilizados na indústria alimentar, algas, *jatropha*, cardo, etc.

Outros autores defendem que a divisão deve ser feita pela tecnologia usada na produção do biodiesel, dando origem a 3 gerações (divisão que é adotada nesta lição):

1ª Geração- transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais produzindo ésteres etílicos de ácidos gordos provenientes dos triglicéridos.

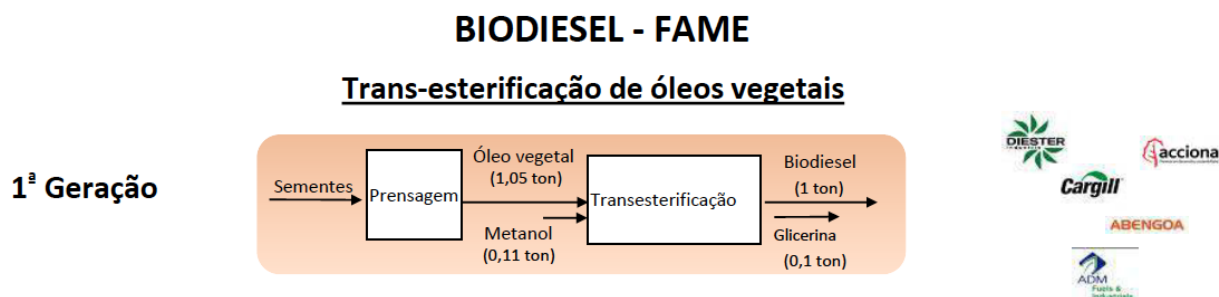
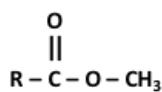


Figura 38- Esquema da produção de biodiesel de 1ª geração.⁷⁰

Produtos



Ésteres metílicos (ou etílicos) de ácidos gordos (FAME) e glicerina.

Matérias-primas

Soja, colza, girassol, palma, *jatropha*, rícino, gorduras animais, óleos alimentares usados, etc.

Características

- Produto quimicamente diferente do diesel mineral.
- Limitação na EU a incorporação no diesel em 7% (v/v).
- Conteúdo energético 15% inferior ao diesel, maior consumo unitário.

- Processo industrial simples, com a qualidade do produto muito dependente do tipo de matérias-primas (propriedades de frio limitadas se não utilizarmos de óleo de Colza).
- Produz glicerina, um produto de baixo valor na Europa.⁷⁰

2ª Geração- biodiesel que resulta da hidrogenação de óleos vegetais com posterior isomerização.

ÓLEO VEGETAL HIDROGENADO (HVO)

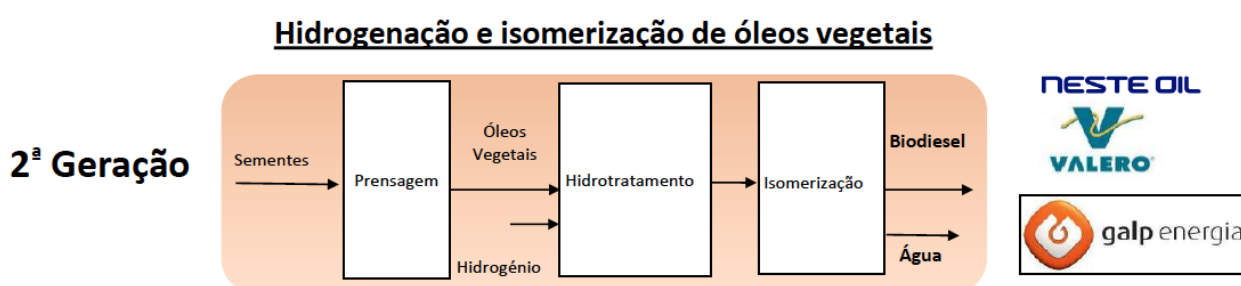
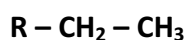


Figura 39- Esquema da produção de biodiesel de 2ª geração.⁷⁰

Produtos



HVO: n+i-Alcanos (C_nH_{2n+2})

Matérias-primas

Soja, colza, girassol, palma, *jatropha*, rícino, gorduras animais, óleos alimentares usados, etc.

Características

- Quimicamente semelhante ao diesel mineral, sem limites de incorporação pela norma Europeia e pelas especificações de qualquer motor automóvel europeu.
- Produto de elevada qualidade (índice cetano elevado, propriedades de frio elevadas e densidade mais baixa).
- *Blending* perfeito com estrutura logística atual.
- Produtos secundários de alto valor (propano e nafta de origem vegetal).
- Flexibilidade total na utilização dos óleos vegetais.⁷⁰

O Óleo Vegetal Hidrogenado (HVO) é a solução ideal para ir além dos 7% (v/v) de incorporação no diesel mineral. Permite atingir a meta dos 10% energia, com incorporação de mais de 10% v/v no diesel.

É um combustível de superior qualidade, equivalente ao gasóleo mineral, sem prejudicar o consumidor final e é compatível com qualquer veículo convencional a diesel. É um produto biodegradável, com reduções de gases com efeito de estufa 30% superiores às do FAME.

Pode ser produzido a partir de qualquer tipo de óleo vegetal, virgem ou usado e gordura animal, sem alteração de qualidade do produto final, sejam eles compostos por triglicéridos ou ácidos gordos livres em maior quantidade.

O hidrotratamento é um processo alternativo à esterificação para produzir diesel a partir da biomassa. Na verdade, HVO é normalmente referido como diesel renovável ou diesel verde, a fim de o distinguir do biodiesel de 1ª geração composto por ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME). No entanto, é importante mencionar que o sinónimo Ésteres e Ácidos Gordos Hidroprocessados (HEFA- *Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*) é cada vez mais utilizado para se referir ao HVO.

Na figura seguinte pode-se observar de um modo resumido as principais reações que ocorrem no processo de produção de biodiesel HVO.

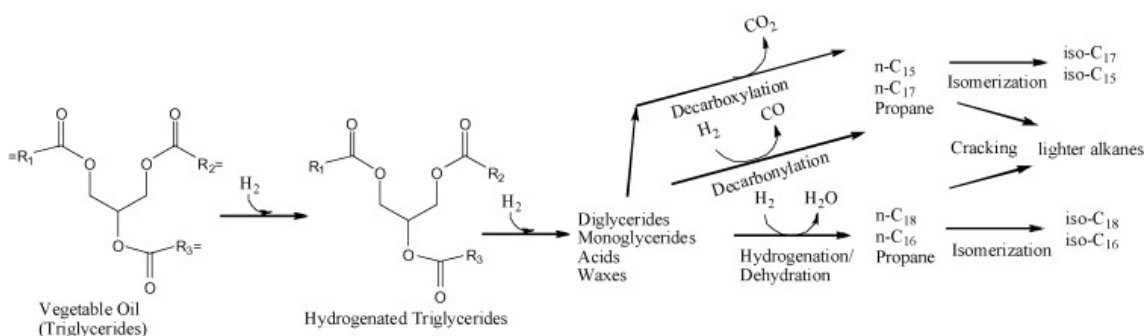


Figura 40- Esquema das reações que ocorrem no processo de produção de biodiesel HVO.⁷¹

Durante a primeira fase, de hidrodessoxigenação, o óleo vegetal ou outra matéria-prima biológica (resíduos de gorduras e óleos animais, óleos de algas ou óleo de outros resíduos) é transformado na presença de hidrogénio e com remoção de oxigénio,

numa mistura de hidrocarbonetos saturados e lineares de cadeias com 16 a 18 carbonos com libertação de CO₂ e água.

Na segunda fase, de isomerização, ainda na presença de hidrogénio, os hidrocarbonetos são transformados nos seus isómeros estruturais, ou seja, em hidrocarbonetos ramificados e depois por *cracking em* hidrocarbonetos mais pequenos. Deste modo são dadas ao produto, as propriedades a frio necessárias para satisfazer as especificações do combustível diesel. Também é produzida bionafta e bioLPG como subprodutos, além de ainda poder ser produzido biocombustível de avião.

Assim, HVO são misturas de hidrocarbonetos, livres de enxofre e aromáticos e com um número de cetano muito elevado. O HVO oferece uma série de benefícios sobre o FAME, tais como emissões reduzidas de NO_x, melhor estabilidade de armazenamento e melhores propriedades a frio.^{72, 73, 74, 75, 76}

Na figura seguinte pode-se observar um esquema da produção de biodiesel de 1ª e 2ª geração e a diferença de produção de CO₂.⁷⁷

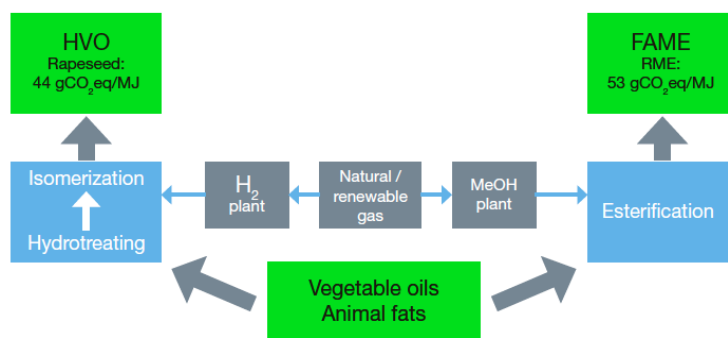


Figura 41- Esquema simplificado que mostra as vias dos processos de esterificação e de hidrotratamento para a produção de biocombustíveis e respetivos gastos de dióxido de carbono.⁷⁷

A empresa Neste realizou ensaios abrangentes de emissões de gases de escape com mais de 36 camiões e autocarros ou os seus motores e vários automóveis de passageiros em bancos de ensaio de veículos e motores. Nestes testes foram simuladas condições reais de condução e ciclos de condução artificial. Ambos incluem também fases de aceleração. Um resumo dos resultados é mostrado na Figura 42, em

que se destaca a redução significativa da emissão de partículas, monóxido de carbono (CO) e hidrocarbonetos (HC). Também é importante salientar que os óxidos de azoto (NO_x) diminuem ou permanecem inalterados enquanto que o uso de FAME normalmente aumenta as emissões de NO_x.⁷⁷

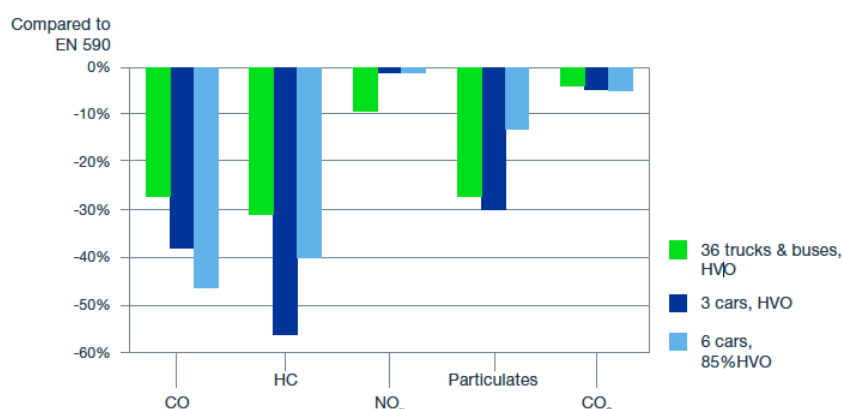


Figura 42- Comparação entre as emissões de diesel da norma europeia 590 e biodiesel HVO testado em camiões e carros.⁷⁷

Nas tabelas seguintes são descritas as várias instalações de HVO em funcionamento (tabela 11) e planeadas ou em construção (tabela 12).

Tabela 11- Resumo das principais características das instalações em todo o mundo que produzem HVO.⁷⁸

OPERATIONAL					
Location	Owner	Feedstocks	Technology	Capacity	Start-up
Kilpilahti, Porvoo (Finland)	Neste	Vegetable oil and waste animal fat	NEXBTL technology (developed by Neste)	2 units of 190,000 tons per year	1st unit: 2007. 2nd unit: 2009.
Tuas Industrial Area, Singapore (Singapore)	Neste	Vegetable oil and waste animal fat	NEXBTL technology (developed by Neste)	1 million tons per year	2010
Geismar, Louisiana (USA)	Renewable Energy Group (REG) Inc.	High and low free fatty acid feedstocks	Developed by Dynamic Fuels LLC (JV formed by Syntroleum and Tyson Foods)	250,000 tons per year	2010. Dynamic Fuels LLC opened the plant in 2010 and REG acquired the facility in 2014
Rotterdam (The Netherlands) – Post	Neste	Vegetable oil and waste animal fat	NEXBTL technology (developed by Neste)	1 million tons per year	2011
Norco, Louisiana (USA)	Diamond Green Diesel	A mix of non-edible vegetable oils and animal fats	Ecofining™ technology (developed by eni and UOP)	500,000 tons per year. Expansion to 900,000 tons per year to be finished in 2Q 2018.	2013
Porto Marghera, Venice (Italy) – Post	eni	Vegetable oils, animal fats and used cooking oils	Ecofining™ technology (developed by eni and UOP)	1st phase: 360,000 tons per year (now operating). 2nd phase: 420,000 tons per year (expected in 2017).	June 2014. Revamp of existing HDS units in the former refinery
Lappeenranta (Finland) – Post	UPM Biofuels	Crude tall oil	UPM BioVerno (developed by UPM Biofuels)	100,000 tons per year	January 2015
Paramount, California (USA)	AltAir Fuels	Non-edible natural oils and agricultural waste	Ecofining™ technology (developed by eni and UOP)	130,000 tons per year	Early 2016

NOTAS da tabela:

Última atualização: 22/03/2017.

1. A Petrobras (Brasil) e a Sinopec (China) devem produzir HVO, mas não foi possível encontrar informações confiáveis.

2. Além disso, há uma série de empresas de coprocessamento de óleos vegetais com combustíveis fósseis.

- Cepsa: Várias refinarias na Espanha.

- Preem: Suécia.

- Repsol: Várias refinarias em Espanha.

3. NextBTL e Ecofining - tecnologia de 2ª geração ou HVO.

Tabela 12- Resumo das principais características das instalações planeadas ou em construção que produzem HVO.⁷⁸

PLANNED OR UNDER CONSTRUCTION				
Location	Owner	Technology	Capacity	Start-up
Plaquemine, Louisiana (USA)	Emerald Biofuels	Ecofining™ technology (developed by eni and UOP)	280,000 tons/y	The plans for the plant were announced in 2012 but its possible completion date is not yet known
Fujairah (UAE)	Petrixo	Ecofining™ technology (developed by eni and UOP)	250,000 tons/y	In 2015, it was announced the expected start-up by 2017 but it seems that the works have not yet started
Sines (Portugal)	Galp	Co-processing.	40,000 tons/y	Under construction. Start-up expected by 2017.
La Mède (France)	Total	Vegan™ technology (developed by IFP Energies nouvelles and commercialized by Axens)	500,000 tons/y	Under construction. Start-up expected by 2018.
Gela (Italy)	eni	Ecofining™ technology (developed by eni and UOP)	-	Under construction

NOTAS da tabela:

1. Última atualização: 22/03/2017.

2. Vegan e Ecofining - tecnologia de 2ª geração ou HVO.

3ª geração- Resulta da gasificação de materiais vegetais e animais, preferencialmente residuais, com posterior utilização da reação de síntese *Fischer-Tropsch* para obtenção do biodiesel a partir do gás de síntese (figura 43). Também chamado de BTL (*Biomass to Liquids*), GTL (*Gas to Liquids*) ou FT-BTL (*Biomass to Liquids*, diesel feito a partir da síntese de *Fischer-Tropsch*), mas que não deve ser confundido com o produto *NextBTL* da *Neste*, que é produzido por tecnologia de 2ª geração (HVO).

BIOMASS TO LIQUID (BTL)

SÍNTESE FISCHER-TROPSCH

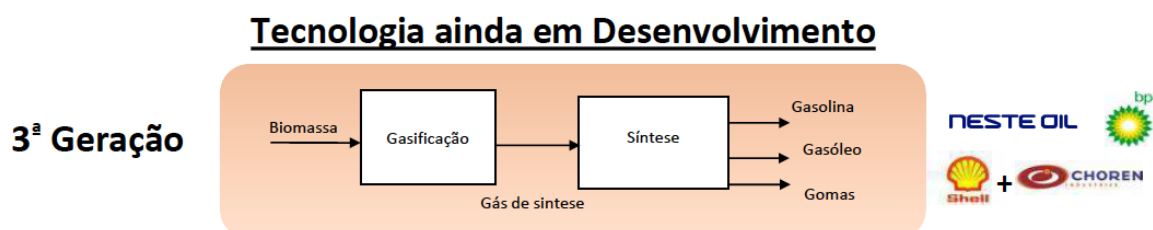


Figura 43- Esquema da produção de biodiesel de 3ª geração.⁷⁰

Produtos



BTL: n – Alcanos ($\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$)

Matérias-primas

Plantas diversas sem interesse agrícola ou resíduos agroalimentares. Resíduos florestais, resíduos sólidos urbanos, gorduras animais, óleos de peixe, etc.

Características

- Quimicamente semelhante ao diesel mineral, sem limites incorporação pela norma Europeia e pelas especificações de qualquer motor automóvel europeu.
- Produto de elevada qualidade (índice cetano elevado, propriedades de frio elevadas e densidade mais baixa).
- *Blending* perfeito com estrutura logística atual.
- Conversão total de biomassa para biocombustíveis.

Como já foi referido, a tecnologia de 3ª geração tem capacidade de utilizar praticamente qualquer tipo de biomassa, incluindo até resíduos sólidos urbanos contendo plástico e papel, pois a gasificação trata estas matérias em conjunto com a biomassa. Apenas é importante controlar previamente a humidade. O gás produzido é então limpo para remover os alcatrões, as partículas e os contaminantes gasosos. É também ajustada a razão dos gases necessários ao exigido (hidrogénio e monóxido de carbono). O resultado é um *syngas* equilibrado que pode ser usado no segundo estágio catalítico.⁶⁹

Este processo pode usar diversos tipos de resíduos como sejam os resíduos da biomassa de várias proveniências:

- Resíduos da floresta e das indústrias relacionadas com os produtos florestais.
- Resíduos agrícolas e agroindustriais.
- Resíduos de lignina gerados noutros processos.
- Lamas de ETAR.

Mas também outros tipos de resíduos:

- Resíduos urbanos (RU).
- Resíduos de diversos plásticos.
- Resíduos industriais (ex: fibras têxteis, espumas, papel, etc.).^{79,80}

Gasificação

Processo no qual a biomassa ou outro combustível sólido, é degradado quando sujeito a temperaturas elevadas (reações termoquímicas numa faixa de temperaturas de 800 a 1100°C) na presença de quantidades controladas de agentes oxidantes. Estes agentes oxidantes podem ser ar, vapor de água, oxigénio ou uma mistura destes, em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão).

Obtém-se como produto final principal um combustível gasoso, constituído por hidrogénio, monóxido e dióxido de carbono, vapor de água, metano e outros hidrocarbonetos mais pesados. Os dois primeiros gases podem ser usados, numa segunda fase, no processo de *Fischer-Tropsch* para produzir BTL.⁸¹

Processo de *Fisher-Tropsch*

Foi em 1925 que o professor Alemão Franz Fischer e seu chefe de departamento, Dr. Hans Tropsch, ambos químicos de formação, descreveram um processo capaz de produzir hidrocarbonetos líquidos.

O processo *Fischer-Tropsch* (FT) é uma reação química catalisada, na qual monóxido de carbono e hidrogénio são convertidos em hidrocarbonetos líquidos de diversas estruturas. Geralmente os catalisadores utilizados para a reação, são baseados em ferro e cobalto, mas também pode ser usado níquel.

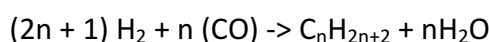
O processo FT é uma tecnologia relativamente antiga e é aplicado em grande escala a partir de carvão ou gás natural. Foi desenvolvido na década de 1920 na Alemanha, sendo usado por este país e pelo Japão durante a Segunda Guerra Mundial (devido à escassez de petróleo que estes países tinham) e mais tarde pela África do Sul e, em menor medida, nos Estados Unidos. Em 1935 já existiam quatro fábricas FT de proporções comerciais, que juntas somariam a capacidade de cerca de 724.103 a 868.103 barris de: gasolina, óleo diesel, óleos lubrificantes e outros produtos petroquímicos.

Até ao início da década de 1940, foram produzidos por ano cerca de 600.000 toneladas de hidrocarbonetos líquidos, em instalações industriais na Alemanha através da

síntese FT. Contudo, após a II Guerra Mundial, a grande produção de petróleo fez com que a produção dos líquidos FT não fosse rentável.

A competição com os produtos alimentares e o aumento da poluição e degradação dos solos, são dois grandes problemas inerentes ao uso de combustíveis de 1ª e 2ª geração, os que os torna pouco sustentáveis. Este problema pode ser resolvido com a utilização de resíduos como matérias-primas pelo processo de FT.^{79,80}

A reação geral do processo *Fischer-Tropsch* pode ser resumida na seguinte equação:



No entanto, ocorrem várias reações durante o processo em que as principais podem ser observadas na figura seguinte. De salientar a libertação de grandes quantidades de calor dado que as reações são altamente exotérmicas. Este calor tem de ser retirado para não alterar a performance do catalisador e manter as velocidades de reação. No entanto, o tipo de hidrocarbonetos pretendidos pode ser controlado pela temperatura, assim como pelo catalisador utilizado e pelas pressões parciais.^{80,82}



Figura 44- Alguns exemplos das reações exotérmicas que ocorrem no processo de *Fischer-Tropsch*.⁸²

Na figura seguinte podemos ver um esquema do processo de *Fischer-Tropsch* para produzir biodiesel BTL. A biomassa após gasificação produz CO e H₂, que após purificação, são utilizados no processo de FT originando diversos hidrocarbonetos. Depois de tratamento com hidrogénio é produzido o biodiesel BTL e outros produtos com valor económico.

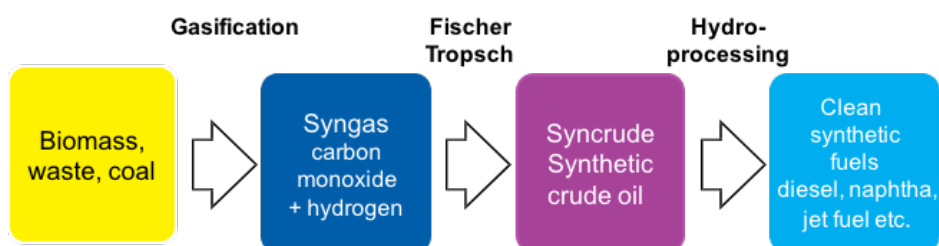


Figura 45- O processo *Fischer-Tropsch* (FT) da produção de biodiesel BTL.⁸³

Na tabela seguinte podemos observar o rendimento pelo processo de *Fischer-Tropsch* em biodiesel e etanol a altas e baixas temperaturas.

Tabela 13- Rendimento biocombustível por tonelada seca de matéria-prima a partir de processos de termoquímicos baseados na produção de gás de síntese de FT.⁸⁴

Processo	Produção de biocombustíveis (Litros/t matéria seca)	
	Baixa temperatura	Alta temperatura
Syngas a diesel FT	75	200
Syngas a etanol FT	120	160

Na figura 46 pode-se observar os principais produtos obtidos no processo de *Fischer-Tropsch* a baixas e altas temperaturas na empresa *PetroSA*. A baixas temperaturas produz-se mais diesel e nafta e a altas temperaturas mais gasolina.

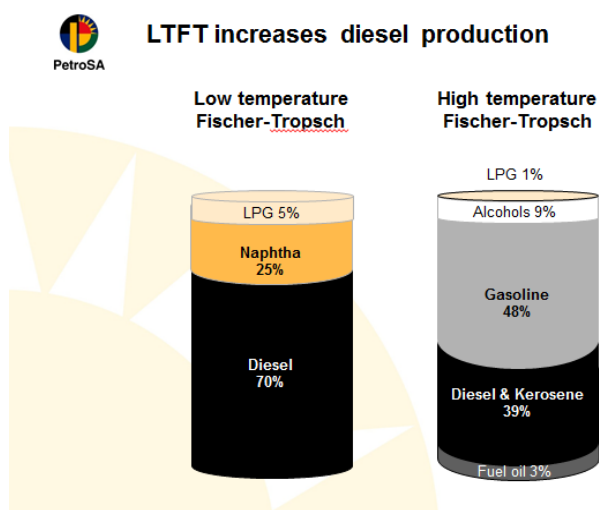


Figura 46- Produtos da reação FT a altas e baixas temperaturas.⁸⁵

Embora a síntese de *Fischer-Tropsch* seja conhecida há mais de 80 anos, o seu mecanismo de reação ainda não está completamente esclarecido. Alguns mecanismos são propostos na literatura, sendo os mais citados o de carbeno, de hidroxicarbeno (descrito na figura 47) e o de inserção de CO.⁸¹

O monóxido de carbono e hidrogénio podem combinar-se na superfície de um catalisador de metal de transição, produzindo água e unidades de metileno ligados à superfície do metal. Estas unidades $-\text{CH}_2-$ podem polimerizar e reagir com mais hidrogénio para formar grupos alquilo ligados à superfície do metal. Estes são depois libertados na forma de alcanos ou alcenos. Devido à concorrência na formação de ligações entre o crescimento da cadeia e a perda do produto orgânico, é formada uma gama variada de hidrocarbonetos.

Os passos da reação são mostrados na figura seguinte. Os círculos verdes representam os átomos de metal na superfície de um catalisador sólido.⁸⁶

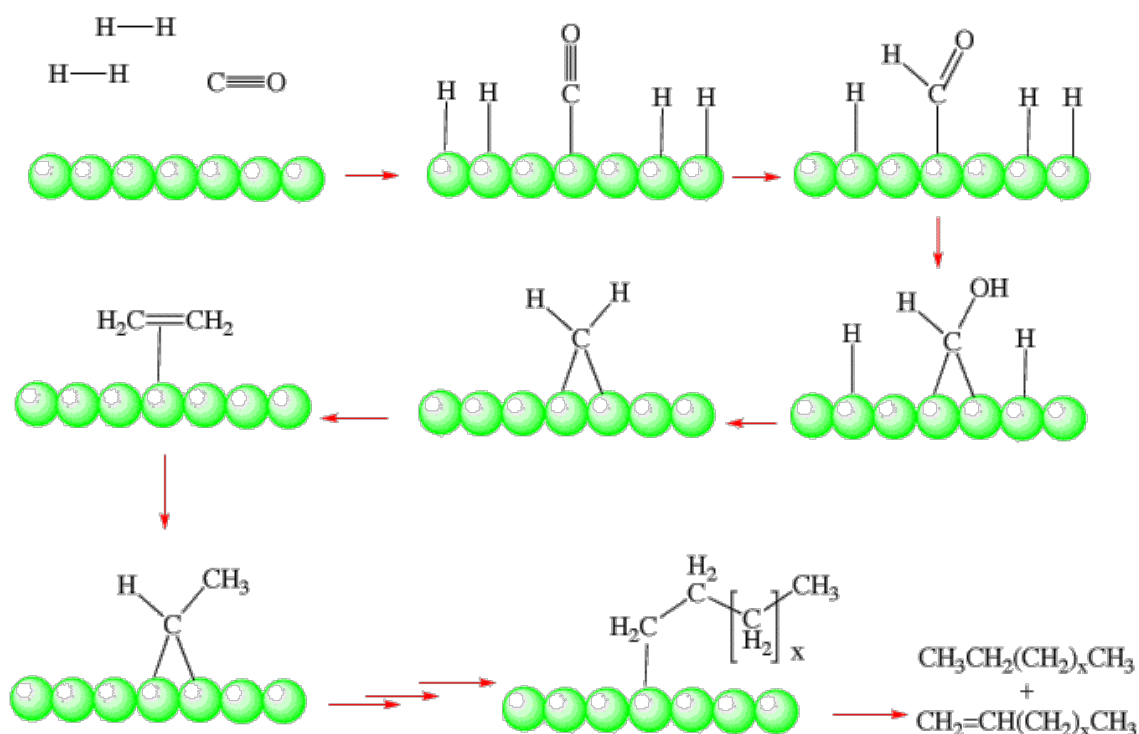


Figura 47- Várias etapas da reação de *Fischer-Tropsch*.⁸⁶

Um dos problemas deste processo é o alto investimento que inicialmente tem de ser feito, sendo também os custos de manutenção consideráveis.

Na figura seguinte podemos observar o esquema da produção de biocombustíveis *Fischer-Tropsch* de 3ª geração da fábrica da Neste existente no porto de Roterdão, recorrendo a tecnologias de gasificação com posterior síntese catalítica do produto final, utilizando hidrogénio de monóxido de carbono.

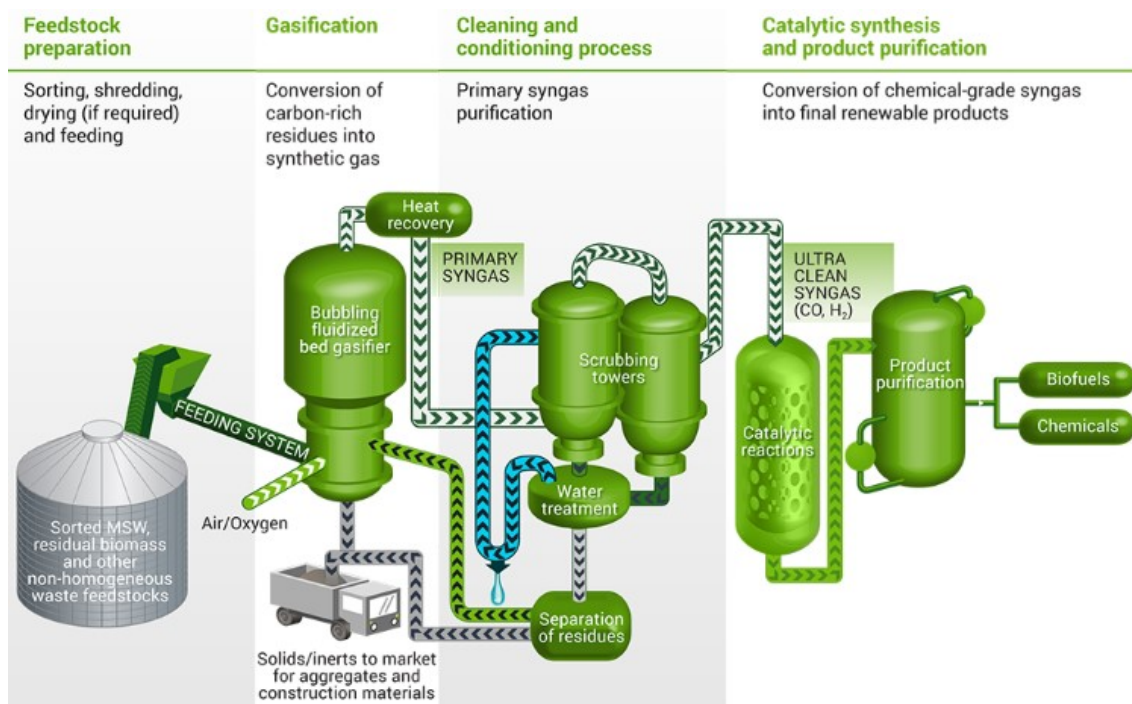


Figura 48- Esquema da produção da fábrica da Neste existente no porto de Roterdão.⁸⁷

O processo de *Fischer-Tropsch* pode ser usado numa escala industrial para produzir biocombustíveis de 3ª geração, como se pode verificar na figura seguinte. Empresas como a *GreenSky* em Londres já abastecem aviões da *British Airways* com cerca de 400.000L por dia. Este processo de *Fischer-Tropsch* torna-se mais económico em escalas maiores. Converte matérias-primas de baixo valor em combustíveis líquidos e outros produtos de alto valor comercial além de todos os benefícios ambientais.⁸³



Figura 49- Reator de *Fischer-Tropsch* (SASOL-Chevron).⁸⁸

A Neste também está a trabalhar com a *StoraEnso*, uma empresa da área do papel, embalagens e produtos florestais, para desenvolver a tecnologia *Biomass-to-Liquids* para a produção de biodiesel BTL a partir de resíduos de madeira.⁸⁹

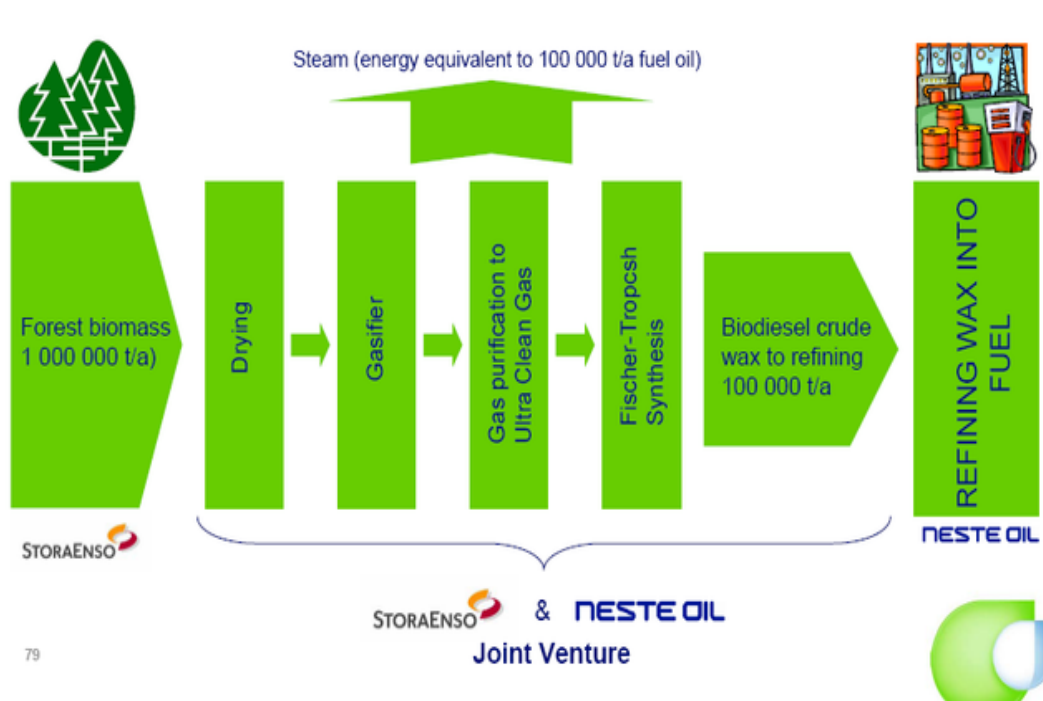


Figura 50- Esquema da produção de biodiesel de 3ª geração da Neste e StoraEnso a partir de resíduos florestais.⁸⁹

Para ver alguns filmes sobre este tema consultar a página:

http://www.mashpedia.com/Fischer_Tropsch_synthesis

II.5.4- Comparação entre as várias tecnologias de produção de biodiesel

Nesta parte da lição vai ser feita uma comparação entre algumas vantagens e desvantagens das várias tecnologias de produção de biodiesel.

Na figura seguinte podemos observar um esquema da evolução tecnológica das várias gerações de biodiesel assim como algumas matérias-primas possíveis.

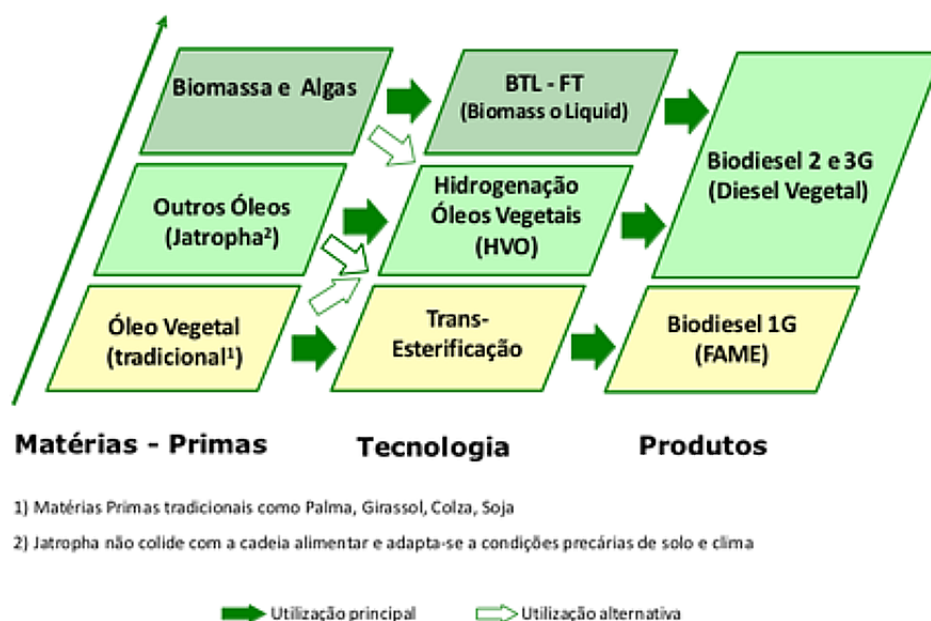


Figura 51- Evolução tecnológica do biodiesel, matérias-primas e produtos.⁷⁰

Vejamos em seguida a comparação entre diversas características de diesel fóssil, biodiesel de 1ª geração (FAME) e comparação com o biodiesel de 2ª e de 3ª geração (HVO e BTL respetivamente).⁴⁹

Maior Eficiência

O biodiesel de 2ª ou de 3ª geração tem melhores propriedades de combustão, com maior economia no consumo do biodiesel que o diesel e o FAME. Isto verifica-se através de um maior Poder Calorífico e um Número de Cetano maiores (figura 52).

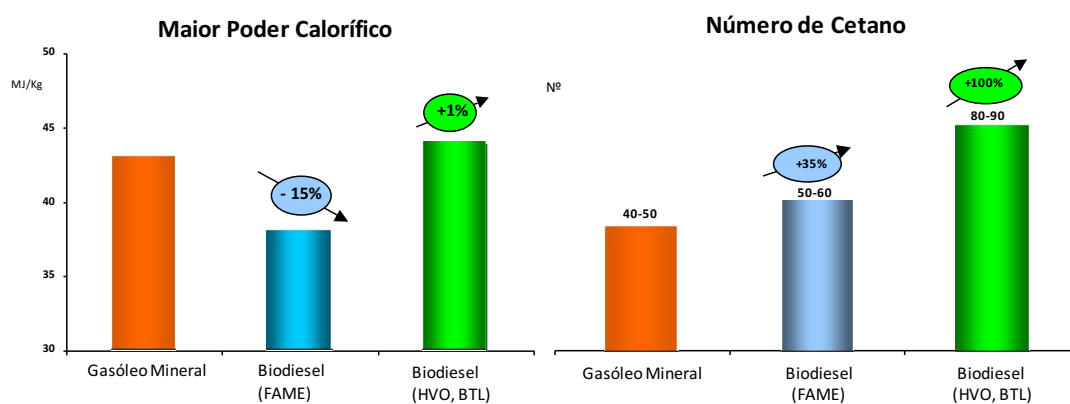


Figura 52- Comparação do Poder Calorífico e Número de Cetano dos vários tipos de biodiesel em que o HVO e o BTL apresentam os maiores valores.⁴⁹

Maior flexibilidade de utilização

O biodiesel de 2ª ou de 3ª geração tem uma maior flexibilidade de uso em condições climáticas diferentes, que se pode verificar através de um melhor ponto de turvação que o diesel e o FAME. A melhor estabilidade de oxidação (a par do diesel fóssil) é traduzida numa maior flexibilidade de condições de armazenagem e transporte, como se pode verificar na figura 53.

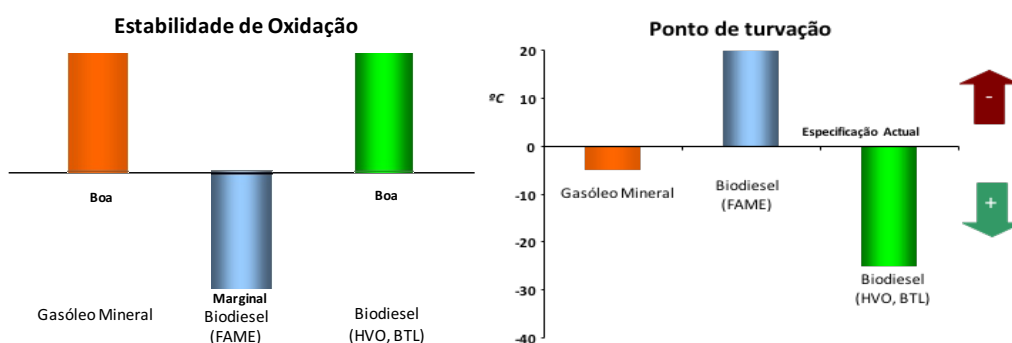


Figura 53- Comparação da Estabilidade de Oxidação e Ponto de turvação dos vários tipos de biodiesel em que o HVO e BTL apresenta os melhores valores.⁴⁹

Menores Emissões

O biodiesel de 2ª ou de 3ª geração é um combustível menos poluente, que se pode verificar através do baixo teor de enxofre (a par do Biodiesel FAME). No que diz respeito às emissões de NOx, os valores do biodiesel HVO e BTL são muito mais baixos que o FAME e até mesmo o diesel fóssil, como se pode observar na figura 54. Este é um dos aspetos que os opositores à utilização dos carros a diesel mais destacam para demonstrar a parte negativa destes motores, mas que com a utilização deste tipo de biodiesel os valores baixam muito, já para não referir que o catalisador transforma estes gases nocivos (NOx) em azoto e oxigénio.

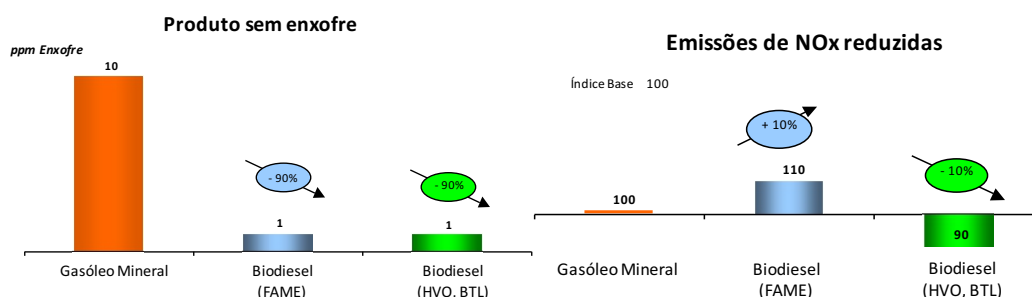


Figura 54- Comparação da Quantidade de enxofre e Emissões de NOx dos vários tipos de biodiesel em que o HVO e BTL apresenta os melhores valores.⁴⁹

11.5.5- Produção de biodiesel com microalgas

As microalgas são organismos aquáticos unicelulares fotossintéticos. A sua base de crescimento e reprodução consiste, no consumo de carbono, macro e micronutrientes e luz solar. O seu metabolismo pode ser autotrófico, heterotrófico ou ambos e o facto de serem organismos unicelulares confere-lhes uma maior eficiência na conversão da energia solar em energia química.⁹⁰

As microalgas possuem uma ampla diversidade bioquímica, sendo a base de muitas aplicações biotecnológicas e industriais. Despertam mais interesse no setor da nutrição, indústria farmacêutica e cosmética, mas também, em aplicações ambientais, como por exemplo o tratamento de águas residuais, a fixação de CO₂ e a produção de biocombustíveis (bioetanol e biodiesel).⁹¹

Ao contrário das plantas oleicas, as microalgas têm um crescimento extremamente rápido, podendo duplicar a sua biomassa em menos de 24 horas devido, principalmente, à sua elevada eficiência fotossintética.⁹²

As microalgas têm sido apontadas como a mais promissora fonte de biomassa para a produção de biodiesel por serem os mais eficientes organismos fotossintéticos no planeta, permitindo produtividades em óleo muito superiores às outras espécies terrestres utilizadas na produção desse biocombustível.

Na tabela 14 podemos verificar que a produtividade das microalgas face a outras matérias-primas é muito superior. Por exemplo é 10 vezes maior que a produtividade do óleo de palma, mesmo considerando as microalgas secas apenas com 30% de óleo.

Tabela 14- Produtividades de algumas fontes de biodiesel.⁹²

Fonte	Rendimento em óleo (litros/hectare)
Milho	172
Soja	446
Colza	1190
<i>Jatropha</i>	1892
Coco	2689
Palma	5950
Microalgas (30% de óleo na biomassa seca)	58700
Microalgas (70% de óleo na biomassa seca)	136900

É um tipo de produção de biodiesel com muitas vantagens:

- Não necessita de grandes extensões de terreno
- É muito rentável
- Absorve CO₂ durante o crescimento das microalgas
- Possibilidade de utilização de fontes de carbono inorgânico e/ou orgânico no processo de cultivo;
- Produz todo o ano
- Permite uma automatização fácil
- O biodiesel produzido é de ótima qualidade
- Portugal tem boas condições de luz e de temperatura para produção de microalgas
- Taxa de consumo de carbono mais elevada do que nas culturas de oleaginosas, podendo realizar-se a simbiose com indústrias emissoras
- Podem utilizar-se terrenos de baixo valor
- Utilização de água imprópria para a agricultura (doce residual, efluentes vários, água salgada, água salobra)
- Adaptação a níveis tecnológicos diferentes
- Co-aproveitamento de outros metabolitos ou subprodutos para a produção de detergentes, borracha, tecidos, aditivos alimentares, cosméticos e medicamentos
- As microalgas podem ser modificadas geneticamente para, a par de uma maior produção de óleo, produzirem outros produtos de interesse
- Eficiência muito superior às plantas superiores
- Não usa produtos químicos, como herbicidas ou pesticidas, reduzindo assim os custos e os impactos ambientais

Também são conhecidos alguns problemas na produção de microalgas:

- colheita cara (técnicas em evolução)
- contamináveis em reatores abertos ao ar livre
- sobreaquecimento no verão
- deposição de biomassa nas paredes e perda de transparência nos reatores baixando assim a rentabilidade

A curto prazo, o rendimento por hectare será pelo menos três vezes maior que o do biodiesel de 1ª geração. A longo prazo, o uso de culturas de algas na produção otimizada de hidrogénio renovável pode melhorar esta vantagem a um fator de 10.

Na tabela seguinte podemos observar algumas empresas ou projetos de demonstração, entre os quais um na ilha de Porto Santo.

Tabela 15- Empresas ou projetos de demonstração de produção de algas.⁹³

Empresa ou projeto	Portal ou outras informações	Localização
Algal Carbon Conversion (ACC)	Primeiro projeto canadiano de biorefinaria de algas - planta de demonstração do ACC	Ontario (Canadá)
Algenol	A Biorefinaria Integrada de Algenol	Fort Myers (Florida, EUA)
AlgaePARC	www.algaeparc.com	Wageningen (Holanda)
All-gas Project	www.all-gas.eu	Chiclana de la Frontera (Espanha)
BioProcess Algae	www.bioprocessalgae.com/about	Shenandoah (Iowa, EUA)
Buggypower	www.buggypower.eu	Porto Santo (Portugal)
Cellana	Biorefinaria de algas à escala de demonstração de Cellana	Kailua (Hawaii, EUA)
Ecoduna	Biorefinaria de algas à escala de demonstração	Bruck an der Leitha (Austria)
Global Algae Innovations	Tecnologias de produção de algas de baixo custo para alimentos e combustível	Kauai (Hawaii, EUA)
Muradel	Centro de demonstração Muradel	Whyalla (Australia)

As microalgas para produção de biodiesel podem ser cultivadas em dois sistemas diferentes:

- Lagoas fotossintéticas ou lagoas abertas

São sistemas mais simples sendo necessário menos investimento



Figura 55- Cultivo de microalgas em larga escala por lagoas abertas.⁹⁴

- Fotobiorreatores

São sistemas fechados, mais caros, mas mais produtivos



Figura 56- Empilhamento vertical de fotobiorreatores para cultivo de macroalgas.⁹⁵

Na tabela seguinte é feita uma comparação entre os dois processos de cultivo de microalgas.

Tabela 16- Vantagens de desvantagens do cultivo de microalgas por lagoas fotossintéticas ou fotobiorreatores.⁹⁰

Sistema de cultivo	Vantagens	Desvantagens
Lagoas fotossintéticas de alta carga	Baixo custo de capital investido e manutenção	Baixa produtividade
		Necessidade de grandes áreas
	Fácil limpeza Baixos inputs energéticos Melhor arrefecimento	Possibilidade de contaminação do meio de cultura
		Perda de água por evaporação
		Deficientes trocas gasosas Custo da colheita mais elevado
Fotobiorreatores Flat-Plate	Bom controlo das condições de cultura	Investimento para a construção
	Boa superfície de iluminação	Dificuldade no controlo da temperatura
	Boa produtividade	Dificuldade de scale-up para nível industrial
	Boas trocas gasosas	Crescimento de biomassa nas paredes dos painéis
	Menor custo de investimento que os fotobiorreatores tubulares	Inputs energéticos
Fotobiorreatores tubulares	Bom controlo das condições de cultura	Investimento para a construção e manutenção
	Excelente superfície de iluminação	Dificuldade no controlo da temperatura
		Dificuldade de scale-up para nível industrial
	Boa produtividade, melhor que os fotobiorreatores flat-plate	Crescimento de biomassa nos tubos
Fotobiorreatores airlift	Bom controlo das condições de cultura Excelentes trocas gasosas	Inputs energéticos
		Menor produtividade Crescimento de biomassa nas

II.6- Considerações Finais

Recentemente começou a surgir alguma controvérsia à volta dos carros com motores diesel. Muitas das questões foram levantadas à imagem dos carros a diesel um pouco mais antigos, muitos barulhentos e lançando para o ambiente muitos fumos negros. Nos carros mais recentes, a grande evolução da tecnologia dos motores diesel e dos catalisadores e a imposição de normas europeias muito rígidas, tornou os carros a diesel vendidos nos últimos anos muito menos poluidores, muito mais eficientes e com consumos muito baixos, sendo também por isso os preferidos do consumidor. Devido ao facto de, nos EUA os carros a diesel começarem a ter um crescimento considerável (aliado à utilização do biodiesel), podemos considerar que a esta polémica não é alheia a força que a indústria petrolífera tem, nomeadamente a da produção de gasolina. Como se pôde verificar no trabalho, alguns dos problemas com o biodiesel de 1ª geração, podem ser eficazmente resolvidos recorrendo a diferentes processos químicos com os novos tipos de biodiesel, principalmente com o de 3ª geração. Com este tipo de biodiesel, o problema com a concorrência com alimentação e a utilização de terrenos florestais ou agrícolas, é resolvido com a utilização de resíduos animais, vegetais e urbanos. Por outro lado, outro dos problemas apontados ao biodiesel são as quantidades maiores de NOx emitidos, em relação à gasolina ou ao diesel fóssil. Embora os carros modernos tenham tratamentos muito eficazes, para transformar os NOx em N₂ e O₂ com o catalisador, o biodiesel de 3ª geração, devido aos materiais usados e à própria técnica de produção tem à partida emissões muito baixas de NOx. Mesmo sendo a emissão de CO₂ menor nos motores a diesel do que nos motores a gasolina, este valor vai baixar com a utilização de resíduos na produção de biodiesel de 3ª geração ou com a produção com microalgas. Verifica-se ainda que os combustíveis fósseis emitem valores muito elevados de óxidos de enxofre ao contrário dos biocombustíveis.

Assim neste trabalho, demonstra-se a importância da química na resolução de um problema ambiental de uma enorme importância, tanto no presente, como principalmente para o futuro dos habitantes deste planeta.

II.7- Bibliografia

Nota: O acesso às paginas de internet, foi efetuado entre janeiro e maio de 2017.

1- Diretiva europeia 2003/30/CE, disponível em:

<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=CELEX%3A32003L0030>

2- Bassam, N. (1998) *Energy plant species*. James & James (Science Publishers) Ltd, Londres, Reino Unido, 321 p. Citado em Mendes, L. (2015) *Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras*, FCT-UNL, Tese de mestrado.

3- <http://ecologiaportugalebrasil.blogspot.pt/2014/12/ideias-importadas-edp.html>

4- <http://www.edpsu.pt/pt/origemdaenergia/Pages/OrigensdaEnergia.aspxv>

5- https://www.e-education.psu.edu/egee401/content/p7_p2.html

6- https://commons.wikimedia.org/wiki/File:World_energy_consumption_by_fuel.svg

7- [http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Greenhouse_gas_emissions,_analysis_by_source_sector,_EU-28,_1990_and_2014_\(percentage_of_total\)_new.png](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Greenhouse_gas_emissions,_analysis_by_source_sector,_EU-28,_1990_and_2014_(percentage_of_total)_new.png)

8- Gomes, R. (2006) *Manual do biodiesel – Uma energia alternativa, uma solução energética*. Lisboa: Litexa Editora.

9- Aguiar, Fernando Bianchi (2016). *A diretiva das energias renováveis e a sua aplicação em Portugal*. Seminário: Novas alternativas para a produção de biosubstitutos de combustíveis fósseis. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa.

10- Singh, S.P. e Singh, D., (2010). *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14(1): 200-216.

11- FAO (2014). *FAO Food Price Index*. Disponível em:

<http://www.fao.org/worldfoodsituation/foodpricesindex/en/>.

12- FAOSTAT (2014). FAO Statistics Division 2014. Disponível em:

<http://faostat.fao.org/site/567/DesktopDefault.aspx?PageID=567#ancor>.

13- Chaves, Humberto T. (2012). *Biodiesel*. Apresentação da aula de valorização de resíduos. Licenciatura em Engenharia do Ambiente. Instituto Politécnico de Beja.

14- Helwani, Z., Othman, M.R., et al., (2009). *Technologies for production of biodiesel focusing*

on green catalytic techniques: A review. Fuel Processing Technology 90(12): 1502-1514.

15- Chaves, Humberto T. (2019). *Processos Termoquímicos*. Apresentação da aula de valorização energética de resíduos. Mestrado em Engenharia do Ambiente. Instituto Politécnico de Beja.

16- Pardal, Ana (2012), *Obtención de biodiesel por transesterificación de aceites vegetales: nuevos métodos de síntesis*. Tese de doutoramento. Departamento de Ingeniería Química y Química Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Extremadura

17- Meher L.C., Vidya Sagar D. and Naik S.N. (2006), *Technical aspects of biodiesel production by transesterification- A review*. Renewable Sustainable, Energy Rev. 10, 248-268.

18- Mendes, Luís Filipe Barradas (2015) *Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras*. FCT da Universidade Nova de Lisboa - Tese de Mestrado em Energia e Bioenergia.
<https://run.unl.pt/handle/10362/15458>

19- Mardhiah, H. Haziratul; Ong, Hwai Chyuan; Masjuki, H.H.; Lim, Steven; Lee, H.V. (2017). *A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 67, pp. 1225-1236.

20- Leung, Dennis Y.C., Wu, Xuan e Leung, M.K.H. (2010) *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*. Applied Energy. Vol. 87:4, pp 1083–1095.

21- Borges, M.E. e Díaz, L. (2012). *Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 16. Pp 2839–2849.

22- Simas, A. S. L. (2008) *Produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais virgens e usados, comparando transesterificação básica e enzimática*. Dissertação de Mestrado em Bioenergia. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.

23- Vyas, A. P., Verma, J. L., Subrahmanyam, N., *A review on FAME production processes*. Fuel, 2010. 89(1): p. 1-9.

24- Li, Y., Qiu, F., Yang, D., Sun, P., Li, X. (2012) *Transesterification of soybean oil and analysis of bioproduct*. Food and Bioproducts Processing, 90(2): p. 135-140.

25- Guan, G., Sakurai, N., Kusakabe, K., (2009) *Synthesis of biodiesel from sunflower oil at room temperature in the presence of various cosolvents*. Chemical Engineering Journal, 146(2): pp. 302-306.

26- Adaptado de Aranda, Donato (s/data) *Processo de Hidroesterificação*. Chemical.Eng. Department. UFRJ - Rio de Janeiro. Brasil

- 27-** Neves, Ana Alexandra dos Santos (2008) *Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel na área metropolitana do Porto*. Tese de mestrado. Engenharia Mecânica (Energias Renováveis). Faculdade de Engenharia. Universidade do Porto.
<https://repositorio-aberto.up.pt/handle/10216/57962>
- 28-** Berrios, M. e Skelton, R.L. (2008). *Comparison of purification methods for biodiesel*. Chemical Engineering Journal, 144 pp 459–465.
- 29-** Rattanapan, C., Sawain, A., Suksaroj, T., Suksaroj, (2011) C. Enhanced efficiency of dissolved air flotation for biodiesel wastewater treatment by acidification and coagulation processes. Desalination, 280(1–3) 370-377
- 30-** Ferreira, J., Pardal, A., Borralho, T., Carvalho, F., Chaves, H., Baltazar, A. (2014). *Study of integrated chemical – physical processes for biodiesel wastewater treatment*. IWA World Water Congress & Exhibition, Lisbon Congress Centre 21 - 26 setembro 2014.
- 31-** Heller, Terrence, (s/data). Ion Exchange in Biodiesel Production. Purolite Company
<http://www.soci.org/-/media/Files/Conference-Downloads/2008/IEX-Jul08/Heller2.ashx?la=en>
- 32-** Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R., Nedunchezian, N. (2009) *Bio-diesel as an alternative fuel for diesel engines--A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 13(3): pp. 653-662.
- 33-** Basha, S. A., Gopal, K. R., Jebaraj, S. (2009). *A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 13(6-7): pp. 1628-1634.
- 34-** Bozbas, K. (2008) *Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 12(2): pp. 542-552.
- 35-** BP Portugal - Comércio de Combustíveis e Lubrificantes,SA (2006). *Ficha de dados de segurança de Gasóleo / Gasóleo Rodoviário / ADiesel / Gasóleo colorido e marcado*. Porto Salvo
http://www.bp.com/content/dam/bp-country/pt_pt/produtos-servicos/fichasseguranca/pdf/20150418/Gasoleo-Gasoleo-Rodoviario-Gasoleo-colorido-e-marcado.pdf
- 36-** Fargione, Joseph; Hill, Jason; Tilman, David; Polasky, Stephen e Hawthorne, Peter (2008). *Land Clearing and the Biofuel Carbon Debt*, Science, 29, Vol. 319, Issue 5867, pp. 1235-1238.
- 37-** <http://www.eia.gov/tools/faqs/faq.cfm?id=307&t=9>
- 38-** <http://biofuel.org.uk/how-do-biofuels-burn.htm>

39- Gírio, F. Matos, C. e Oliveira, C. (2010) Biocombustíveis & sustentabilidade: oportunidades nacionais 2011-2020. LNEG. Lisboa.

40- <http://sugarcane.org/internal/images/ghg-graph>

41- Hoekman, S. K, et al. (2012). *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. Renew Sustain Energy Rev; 16 (1), pp 143–69.

42- ENMC - Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis, E.P.E.
<http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/benchmarking/>

43- Blok, Kornelis; Hofheinz, Paul e Kerkhoven, John (2015) *The 2015 Energy Productivity and Economic Prosperity Index*- Ecofys , The Lisbon Council e Quintel Intelligence B.V. Holanda e Bélgica.
<http://www.ecofys.com/files/files/the-2015-energy-productivity-and-economic-prosperity-index.pdf>

44- <http://www.ebb-eu.org/stats.ph>

45- <https://www.fuelseurope.eu/dataroom/static-graphs>

46- https://energypedia.info/images/0/0a/Breakdown_of_European_Union_biodiesel_and_ethanol.JPG

47- <https://energypedia.info/wiki/Biofuels>

48- Oliveira, Manuel Ferreira (2010). Visões e Oportunidades Internacionais no Biodiesel. GALP Energia.

49- Bianchi-de-Aguiar, Fernando e Pereira, Hugo. (2010) *Biocombustíveis em Portugal que futuro?*. Workshop Internacional. As Biorrefinarias de Biomassa para Biocombustíveis: Sustentabilidade & Importância Socio-Económica. LNEG. Lisboa.

50- <http://www.nytimes.com/2008/01/19/business/worldbusiness/19palmoil.html>

51- Matos, Cristina (s/data) Sustentabilidade de Biocombustíveis. LNEG. Lisboa

52- <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:140:0016:0062:pt:PDF>

53- http://www.finfacts.com/irishfinancenews/article_1012689.shtml

54- Stanford Report, February 17, 2009.
<http://news.stanford.edu/news/2009/february18/biofuels-rainforest-destruction-gibbs-021809.html>

- 55- <https://news.mongabay.com/2015/02/indonesia-to-squander-fuel-savings-on-biofuel-subsidies-that-may-drive-deforestation-say-groups/>
- 56- <http://www.unep-wcmc.org/resources/publications/LastStand.htm>
- 57- <http://forestpolicyresearch.com/2009/01/29/indonesia-criminal-investigation-into-illegal-slash-and-burn-methods>
- 58- http://travel.mongabay.com/indonesia/images/kalimantan_0034.html
- 59- <http://understory.ran.org/2009/09/24/the-waxman-markey-bill-a-step-forward-for-redd/>
- 60- <http://www.orangutanssp.org/palm-oil.html>
- 61- <http://www.makebiofuel.co.uk/news/indonesia-eyeing-1bn-climate-aid-to-cut-down-forests-says-greenpeace>
- 62- Greenpeace International (2010). *Protection-Money*. Amsterdam. Holanda. 78 pp.
<http://www.greenpeace.org/seasia/PageFiles/209584/Protection-Money.pdf>
- 63- <https://worldgeographyindonesia.files.wordpress.com/2015/06/image-690566-galleryv9-lnaw.jpg>
- 64- <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/14817957/dende-e-opcao-para-plantio-em-30-milhoes-de-hectares-da-amazonia>
- 65- <http://news.mongabay.com/bioenergy/2007/04/environmentalist-palm-oil-not.html>
- 66- <http://www.e-energymarket.com/news/single-news/article/own-biodiesel-plant-saves-vale-30-energy-costs.html>
- 67- <http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2014/04/sudam-e-petrobras-vao-produzir-oleo-de-palma-no-para>
- 68- Aatola, Hannu; Larmi, Martti; Sarjovaara, Teemu e Mikkonen, Seppo (2008). *Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine*. *SAE Int. J. Engines* 1(1):1251-1262. doi:10.4271/2008-01-2500.
http://www.biofuelstp.eu/downloads/SAE_Study_Hydrotreated_Vegetable_Oil_HVO_as_a_Renewable_Diesel_Fuel.pdf
- 69- <http://www.biofuelstp.eu/btl.html>

- 70-** Bianchi-de-Aguiar, Fernando (2016). *A diretiva das energias renováveis e a sua aplicação em Portugal*. Novas alternativas para a produção de biosubstitutos de combustíveis fósseis. Instituto Superior de Agronomia. Lisboa.
- 71-** Huber, George. W.; O'Connor, Paul; Corma. Avelino (2007). *Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures*. Applied Catalysis A: General 329. Pp 120–129.
- 72-** <http://www.axens.net/product/technology-licensing/11008/vegan.html>
- 73-** <https://www.uop.com/hydroprocessing-ecofining/>
- 74-** <http://www.biofuelstp.eu/hvo.html>
- 75-** <https://www.neste.com/en/corporate-info/who-we-are/research/nexbt-technology>
- 76-** <https://www.neste.com/fi/en/node/20465>
- 77-** Neste Corporation (2016). Neste Renewable Diesel Handbook. Espoo. Finlândia.
https://www.neste.com/sites/default/files/attachments/neste_renewable_diesel_handbook.pdf
- 78-** <https://biorrefineria.blogspot.pt/2015/09/hydrotreated-vegetable-oils-hvo.biorefineries.html>
- 79-** Pinto, Filomena; André, Rui Neto; Franco, Carlos; Costa, Paula (2010). *Produção de biocombustíveis (BTL) por gasificação de biomassa*. WORKSHOP Biomassa para Biocombustíveis: Sustentabilidade & Importância Socio-Económica. LNEG. Lisboa.
- 80-** Guimarães, Daniel C. (2013). *Novas Tecnologias de Produção de Biocombustíveis: Potencial para o Sistema Energético Português*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- 81-** Silva, E.; Vieira, R.; Martinez, J.; Haikal, M.; Rocha, M. & VilasBoas, C. (2012). Gaseificação e pirólise para conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. Biocombustíveis - Volume 1, 1200
<http://www.nest.unifei.edu.br/english/pags/downloads/files/Biocombustiveis-Cap06.pdf>
- 82-** Al-Harrasi, Wail S.S.; Zhang, Kui e Aka, Galip (2013). *Process intensification in gas-to-liquid reactions: plasma promoted Fischer-Tropsch synthesis for hydrocarbons at low temperatures and ambient pressure*. Green Processing and Synthesis. Volume 2, Issue 5. pp 479-490.
- 83-** Williams, Michael. (2014). *Smaller scale Fischer-Tropsch enables biomass-to-liquids*. Gasification Technologies Council.
http://www.velocys.com/press/ppt/ppt141028_Gasification_Technologies_Council.pdf

84- Sims, Ralph e Taylor, Michael (2008). From 1st to 2nd Generation Biofuel Technologies. International Energy Agency. IEA Bioenergy. França.

85- PetroSA overview - *GTL Technology* – África do Sul.

http://www.petrosa.co.za/innovation_in_action/Documents/the%20GTL%20story%20-%20panel.ppt

86- <http://butane.chem.uiuc.edu/pshapley/environmental/l5/3.html>

87- <https://www.neste.com/fi/en>

88- Ganter, Enrico (2005) CSFB Global Oil & Gas Conference, Sasol Limited.

<http://www.ausairpower.net/APA-USAF-SynFuels.html>

89- <http://www.greencarcongress.com/2008/05/neste-oil-launc.html>

90- Rebelo, R. P. (2014). *Produção de Biodiesel a partir de Microalgas Revisão Bibliográfica e Contribuição para a sua Produção em Portugal*. Tese de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa

91- Ramalho, F. M. (2013). *Avaliação Ambiental Do Uso de Microalgas Na Produção de Biodiesel : Revisão Bibliográfica Sistemática*. Tese de mestrado. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa.

92- Chisti, Y. (2007). *Biodiesel from Microalgae*. Biotechnology Advances . Volume 25:3 pp 294–306.

93- <https://biorrefineria.blogspot.pt/p/algal-biorefinery.html>

94- <http://www.gazzoni.eng.br/algas.jpg>

95- https://www.biodieselbr.com/images/stories/2/dg_algas4.jpg

Anexo- Descritor da Unidade curricular**DESCRIPTOR DA UNIDADE CURRICULAR**

Curso: ENGENHARIA DO AMBIENTE			
Designação da Unidade Curricular: Valorização de Resíduos			
Ano: 3º	Semestre: 5º	ECTS: 5	Área CNAEF: 85/853

Tempo de trabalho do estudante em horas								
Total	Contacto							Autónomo
	Teórico	Teórico-prático	Prático e laboratorial	Trabalho de campo	Seminário	Estágio	Orientação tutória	
135		60						75

Descrição resumida da Unidade Curricular
<p>Energia e biomassa. Biocombustíveis. Aproveitamento energético da biomassa.</p> <p>Tecnologias limpas: conceito e exemplos.</p> <p>Tecnologias de conversão biológica de resíduos: aeróbicas e anaeróbicas.</p> <p>Valorização da fração de resíduos sólidos urbanos por compostagem.</p>
Conteúdos programáticos
<p>1- Biomassa energética</p> <ul style="list-style-type: none"> - Noções de biomassa energética. - Aproveitamento energético. - Balanço energético da Terra. - Consumo atual e futuro da energia. - O ciclo do carbono na Terra. - Tipos e origens da biomassa. - Potencial das culturas de energia. - Situação energética em Portugal. - Energias alternativas em Portugal: perspetivas futuras <p>2- Biocarburantes e biocombustíveis</p> <p>2.1- Biodiesel</p> <ul style="list-style-type: none"> - Historial e crises energéticas.

- Composição e produção
- Aspectos técnicos e ambientais.
- Aspectos económicos e sociais.
- Impacte do biodiesel
- Biodiesel no mundo, na Europa e em Portugal
- Sustentabilidade ambiental da produção de biodiesel
- Aumento da produção de biodiesel
- Biodiesel de 2ª e 3ª geração
 - Produção de Biodiesel com microalgas
 - Ensaaios de combustão em motores diesel.

2.2- Bioálcoois

- Principais culturas aproveitáveis.
- Produção do bioetanol.
- Propriedades e aplicações do bioetanol.
- Aspectos ambientais.
- Aspectos económicos.
- Legislação

2.3

- Experiências prévias.
- Experiências na América.
- Experiências na Europa.

3- Biomassa lenhosa

- Definição de resíduo e subproduto.
- Exploração de resíduos florestais.
- Vantagens e desvantagens da utilização da biomassa florestal residual.
- Resíduos provenientes da indústria transformadora da madeira.
- Classificação da biomassa lenhosa.

4- Conversão biológica de resíduos

- Necessidades nutricionais dos microrganismos
- Nutrientes e fatores de crescimento
- Nutrição microbiana e processos de conversão biológica
- Tipos de metabolismo microbiano
- Tipos de microrganismos
- Requisitos ambientais
- Transformações biológicas aeróbias
- Conversão biológica anaeróbia

5- Valorização da fração de resíduos sólidos urbanos por compostagem

- Enquadramento
- Situação a nível nacional
- Resíduos agrícolas e pecuários
- Definição e fatores que influenciam o processo: arejamento, temperatura, humidade, concentração de nutrientes, tamanho de partícula e pH.
- Transformações físicas, químicas e bioquímicas durante o processo de compostagem.
- Aspectos operacionais e controle do processo
- Compostagem doméstica

6- Valorização da fração de resíduos sólidos urbanos por digestão anaeróbica

- Aspectos gerais
- Fases da digestão anaeróbica
- Fatores de inibição versus otimização do processo
- Fases limitantes
- Produtos da digestão anaeróbica
- Digestão anaeróbia em condições controladas
- Aspectos ambientais
- Tipos de reatores
- Aplicações

7- Tecnologias de conversão térmica

- Fundamentos: combustão estequiométrica, combustão com excesso de oxigénio, gasificação e pirólise.
- Transformação térmica dos resíduos sólidos por combustão: tipos de combustores e recuperação de energia. Combustão com excesso de ar.

Trabalhos de grupo

- Valorização de lamas
- Produção de bioetanol
- Valorização de têxteis
- Matérias-primas não alimentares para produção de biodiesel
- Matérias-primas não alimentares para produção de bioetanol
- Biodiesel de 2ª e 3ª geração
- Bioetanol de 2ª Geração
- Biodiesel a partir de algas
- Valorização de biomassa florestal
- Valorização de resíduos de cortiça
- Valorização de pneus
- Valorização de material elétrico e eletrónico
- Valorização de resíduos agrícolas
- Valorização de resíduos pecuários
- Valorização de resíduos e efluentes de lagares
- Digestão anaeróbica em agropecuária
- Valorização de resíduos de construção e demolição
- Valorização de pilhas e baterias
- Valorização de películas radiográficas e fotográficas
- Valorização de lâmpadas
- Valorização de resíduos com mercúrio (dentistas, monitores ou lâmpadas)
- Aquecimento com biomassa
- Pegada de carbono e valorização de resíduos

Aula prática laboratorial

Está prevista uma aula prática laboratorial sobre produção de biodiesel.

Bibliografia

<p>Obrigatória:</p> <p>Sebenta da UC fornecida pelo docente</p>
<p>Complementar:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Herbert Lund “The McGraw-Hill Recycling Handbook” McGraw-Hill, 2000, 2ª edição. ISBN 9780070391567. - Jose Maria Fernandez Salgado “Guia Completa De La Biomasa Y Los Biocombustibles”, Editor: MADRID VICENTE, 2010. ISBN 9788496709621. - Camps Michelena e Marcos Martin “Los Biocombustibles” MUNDI PRENSA. 2008. ISBN: 9788484763604. - Tchobanoglous, G., Theisen, H. Vigil, S.A. “Integrated Solid Waste Management”. McGraw-Hill International Editions. 1993 New York. ISBN 978-0071128650.
<p align="center">Objetivos educacionais / Resultados de Aprendizagem</p>
<p>Sensibilização para a importância do aproveitamento energético da biomassa. Conhecer técnicas de preparação de biocombustíveis. Conhecer técnicas e circuitos da reciclagem e valorização de resíduos. Aplicar as diversas tecnologias de valorização térmica. Controlar a tecnologia da compostagem.</p>
<p align="center">Estratégias de ensino / aprendizagem</p>
<p>Métodos expositivos e participativos, pesquisa bibliográfica. Aulas laboratoriais. Orientação de trabalhos de grupo.</p>
<p align="center">Contribuição para a aquisição e desenvolvimento de competências específicas</p>
<p>Fundamental:</p> <p>Conhece as vias de valorização energética de resíduos</p>
<p>Complementar:</p> <p>Conhecer técnicas e circuitos da reciclagem e valorização de resíduos.</p>
<p>Parcial:</p> <p>Controlar a tecnologia da compostagem Aplicar as diversas tecnologias de valorização térmica.</p>
<p align="center">Tipos de elementos de avaliação</p>
<p>Trabalho de grupo e exame</p>